

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-357861

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 8/10
// H01M 8/24

(21)Application number : 2000-175054

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.2000

(72)Inventor : INOUE MASAJIRO

OTANI TERUYUKI

KIMURA KUNIAKI

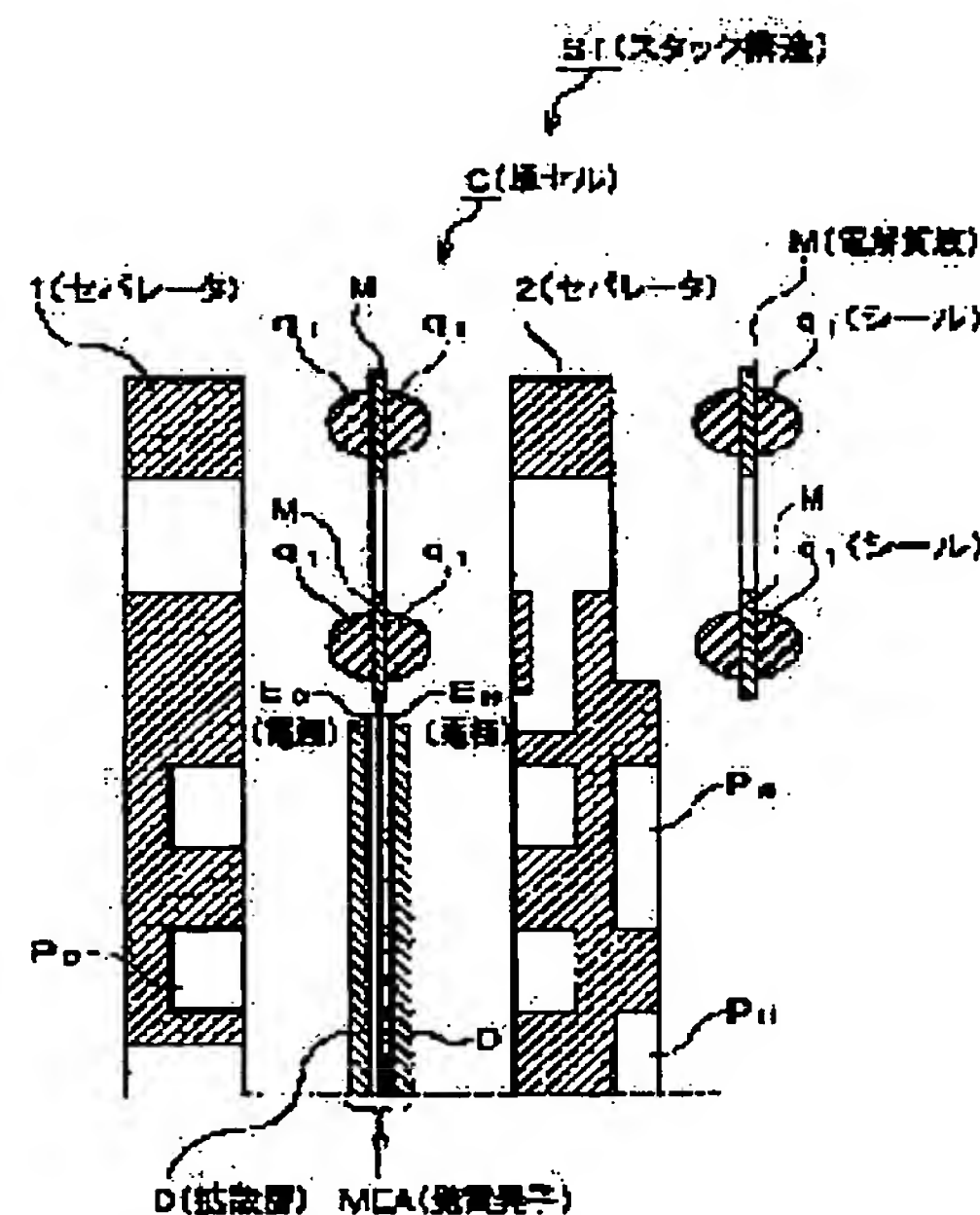
TANAKA HIROYUKI

(54) THERMO-HARDENING TYPE LIQUID SEALING COMPOUND FOR SOLID HIGH-POLYMER TYPE FUEL CELL, UNIT CELL WITH SEAL FORMED OUT OF THE SEALING COMPOUND AND MANUFACTURING METHOD FOR UNIT CELL, AND SOLID HIGH-POLYMER TYPE FUEL CELL AND ITS GENERATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid sealing compound capable of form a uniform seal at a comparatively low temperature and equipping the produced seal with a long sustaining durability under the fuel cell atmosphere.

SOLUTION: The liquid sealing compound q1 of thermo-hardening type for solid high-polymer type fuel cell formed out of laminating separators 1 and 2 and a power-generating element MEA has a viscosity of 1000-9000 Pa.s when it is applied. This is applied at an applying speed in the range set previously in accordance with the sealing compound viscosity, application pressure, and the width and height of the seal to be produced and left hardening in the temperature range $120^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ and for the preset processing time so that the intended seal is formed.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells characterized by viscosity at the time of spreading being 1000 - 9000 Pa-s in a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells which laminates a separator and a power generation element.

[Claim 2]The heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells according to claim 1, wherein a temperature requirement of curing conditions of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells is 100-130 ** and the temperature controlling range is the preset temperature of **5 ** in said temperature requirement.

[Claim 3]The heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells according to claim 1, wherein the temperature controlling range of curing conditions of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells is 120 ** **5 **.

[Claim 4]Hardness after hardening of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells, A heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells given in any 1 paragraph of claim 1 to claim 3 being 30-70 degrees in durometer hardness test shoreA specified by JIS K 6253.

[Claim 5]A heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells given in any 1 paragraph of claim 1 to claim 4, wherein said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells uses a silicone series elastomer, a fluorinated elastomer, or an isobutylene system elastomer as a substrate.

[Claim 6]It is a single cell for polymer electrolyte fuel cells which laminates a separator and a power generation element and closes airtightly between said separator and said power generation elements with a seal, A single cell for polymer electrolyte fuel cells, wherein a seal heat-hardened and formed in any 1 paragraph of claim 1 to claim 5 between said separator and a power generation element in a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer

electrolyte fuel cells of a statement is given.

[Claim 7]It is a manufacturing method of a single cell for polymer electrolyte fuel cells which laminates a separator and a power generation element and closes airtightly between said separator and said power generation elements with a seal, The following processes : a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells of a statement in any 1 paragraph of claim 1 to claim 5 between said separator and said power generation element, A process applied at spreading speed of a range by which preliminary setting out was carried out according to width and height of viscosity of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells, application pressure, and a seal to form, And a manufacturing method of a single cell for polymer electrolyte fuel cells including a process which stiffens said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells by processing time by which is a 100-130 ** temperature requirement, and preliminary setting out was carried out.

[Claim 8]A polymer electrolyte fuel cell having carried out the plural laminates of the single cell according to claim 6, and constituting it.

[Claim 9]In a polymer electrolyte fuel cell which carried out the plural laminates of the single cell which laminates a separator and a power generation element, and constituted it, It is a regeneration method of a polymer electrolyte fuel cell which reproduces said seal when abnormalities occur on a seal which closes said separator and said power generation element airtightly, A process of removing a single cell which has an abnormal seal, a process of removing an abnormal seal, A heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells of a statement in any 1 paragraph of claim 1 to claim 5 between said separator and said power generation element, A process applied at spreading speed of a range by which preliminary setting out was carried out according to width and height of viscosity of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells, application pressure, and a seal to form, And a regeneration method of a polymer electrolyte fuel cell including a process which stiffens said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells by processing time by which is a 100-130 ** temperature requirement, and preliminary setting out was carried out.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the single cell, the polymer electrolyte fuel cells, these manufacturing methods, and regeneration method of the polymer electrolyte fuel cell which has the seal which heat-hardened and formed the heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells which laminates a separator and a power generation element, and said sealing compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] A fuel cell system is a system which made the core the fuel cell which generates electricity by supplying the oxidizing gas containing oxygen to the oxygen pole side of a fuel cell while supplying it to the hydrogen pole side of a fuel cell by making hydrogen into fuel gas. This fuel cell system transforms chemical energy into electrical energy directly.

Since there are very few discharges of having high generation efficiency or a toxic substance, it is observed these days.

[0003] First, the composition of a fuel cell is explained with reference to drawing 1 and drawing 2. As shown in drawing 1 and drawing 2, the fuel cell FC consists of single cell C which comprised the separators 1 and 2 and the power generation element MEA, laminates such about 200 single cell C, and is constituted. The separators 1 and 2 have channel P_w for leading channel P_H which leads the gas of fuel gas and oxidizing gas to the inside of power generation element MEA, P_O , and cooling water to the power generation element MEA, and cooling this while dividing fuel gas, oxidizing gas, and a refrigerant. On the other hand, the power generation element MEA has the composition that oxygen pole E_O (cathode pole) and

hydrogen pole E_H (anode pole) were provided on both sides of the electrolyte membrane M, and the diffusion zone D by the side of oxygen pole E_O and the diffusion zone D by the side of hydrogen pole E_H were established respectively.

[0004]Generally the perphloro carbon sulfonic acid film which is solid polymer membrane, for example, proton exchange membrane, as the electrolyte membrane M is used. This electrolyte membrane M has many proton exchange groups in a solid polymer, by carrying out saturation water, at ordinary temperature, shows the low specific resistance below 20 ohm/cm proton, and functions as a proton conductive electrolyte. Thus, since solid polymer membrane is used, the fuel cell FC is called the polymer electrolyte fuel cell. The catalyst included in oxygen pole E_O is a catalyst which generates oxygen ion from oxygen, and the catalyst included in hydrogen pole E_H is a catalyst which generates a proton from hydrogen.

[0005]Oxygen pole side gas-passageway P_O which carries out conduction of the supply air as oxidant gas at oxygen pole E_O is provided in the outside of oxygen pole E_O , and hydrogen pole side gas-passageway P_H which carries out conduction of the water supply matter H_2 as fuel gas to the outside of hydrogen pole E_H at hydrogen pole E_H is provided. The entrance and exit of oxygen pole side gas-passageway P_O are connected to the air feeder which is not illustrated, and the entrance and exit of hydrogen pole side gas-passageway P_H are connected to the hydrogen supply system which is not illustrated.

[0006]The diffusion zone D contacts channel P_H of the surface of the separators 1 and 2, and P_O , and is established, and it has a function to which an electron is made to transmit between electrode E_H and the separator 2, and the function to diffuse fuel gas and oxidizing gas respectively.

Generally it is formed by carbon fiber.

The separators 1 and 2 are formed from the material of a carbon system.

And while having a function which divides fuel gas, oxidizing gas, and a refrigerant, it has said channel P_H , P_O , and P_W , and has an electron transport function.

If conduction of the supply air is carried out to oxygen pole side gas-passageway P_O and water supply matter H_2 is supplied to hydrogen pole side gas-passageway P_H , this fuel cell FC, Hydrogen ionizes by a catalysis by hydrogen pole E_H , a proton generates, and the generated proton moves in the inside of the electrolyte membrane M, and reaches oxygen pole E_O . And under existence of a catalyst, the proton which reached oxygen pole E_O reacts to the oxygen

ion generated from oxygen of the supply air promptly, and generates water. The supply air containing the water and intact oxygen which were generated is discharged as discharged air from the exit by the side of the oxygen pole of the fuel cell FC (discharged air contains a lot of moisture). In hydrogen pole E_H , when hydrogen ionizes, electronic e^- generates, but this generated electronic e^- has the composition of reaching oxygen pole E_O via external loads, such as a motor.

[0007]Although the fuel cell FC of such composition supplies fuel gas, oxidizing gas, and a refrigerant to each single cell C through channel P_H which became independent respectively, P_O , and P_W , in order to divide each of these systems airtightly, it becomes important [the sealing technology which gives seal q_1]. Although the sealing part which gives seal q_1 changes somewhat with structures of the fuel cell FC, For example, in the case of the fuel cell shown in drawing 1 and drawing 2, In order to cool the surrounding portion of the interconnecting opening which penetrated and formed the fuel cell FC in order to supply fuel gas, humidifying water, and a refrigerant to each single cell C, the periphery of the power generation element MEA, and a separator surface, a periphery of a refrigerant passage side, a periphery of the rear surface of the separators 1 and 2, etc. which are passed along a separator surface are mentioned.

[0008]As sealing technology for carrying out a seal, airtightly such a part conventionally, The sheet shaped or O ring shape which comprises organic rubbers, such as a fluorine system and a silicone series, Compression lamination was carried out using adhesion hardening type liquefied hardening die materials etc., the sealing technology and black lead which give a seal according to the repulsive force of rubber, other ceramic system fibrous sheets, etc. were compressed, and the sealing technology by mechanical seal, such as sealing technology, a caulking, etc. which carry out a seal in the state of strangling to death, has been used.

[0009]In the case where it carries in the case where the fuel cell FC is carried, for example, a car, etc. here, Since the limited size is required and sheet metal-ization of each single cell C which constitutes especially the fuel cell FC is demanded, the fuel cell FC serves as a point with how important the power generation element MEA and the separators 1 and 2 are made thin. Therefore, since it mainly comprises a weak material of a carbon system, if this is constituted thinly, in the time of lamination, etc., it will become easy to destroy especially the separator 1 and 2 grades, as for, seal q_1 is carrying out direct contact. Therefore, when giving seal q_1 in such a fuel cell FC with which a miniaturization is demanded in comparison, the actual condition is having given seal q_1 using a sealant with moderate repulsive force with soft organic rubber etc. The sealing compound which gives seal q_1 to single cell C of a fuel cell is

recently developed (WO99/53559 reference). According to this gazette, it comprises predetermined addition condensation nature oligomer, and the hardening agent and hydrosilylation reaction catalyst which have at least two or more hydrogen atoms combined with the silicon atom.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when a seal was given to the single cell of a fuel cell using such conventional sealing technology, it had the following problems.

(1) Since various refrigerants are flowing in the cooling unit, although the endurance which divides a severe atmosphere of such versatility is required, a seal the atmosphere in the fuel cell FC under operation will not only be in a high temperature state and a strong acid state by a power generation part etc., but, Even if it gave the seal using the conventional adhesives, it was difficult to secure prolonged endurance (even if organic rubber was made to intervene or it formed the seal with adhesives), and it was difficult to secure prolonged endurance to such atmosphere especially only with the adhesive property of the seal by a sealing compound. Therefore, to make almost uniform planar pressure at the time of lamination of single cell C, to reduce sealing nature reservation and the stress difference to the separator 1, and to attain un-destroying-ization is desired.

[0011](2) In the fuel cell FC constituted by laminating the separators 1 and 2 and the power generation element MEA, When making the usual thermosetting adhesive intervene and forming a seal according to heat curing between laminations with the separators 1 and 2 and the power generation element MEA, the heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells, the power generation element MEA, and the separator 1 will be put under the same heated atmosphere, but. If put to the temperature to which it exceeded this since especially the electrolyte membrane M of the power generation element MEA had a temperature as low as 75-110 ** to which a kinetic viscosity elastic coefficient falls for a long time, the electrolyte membrane M will carry out creep and mechanical tolerance will fall. Therefore, in heat-hardening the heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells, to be low temperature as much as possible, and to heat-harden for a short time is desired. Although the sealing compound of a fluoro-resin system which can be used, for example under the atmosphere of an elevated temperature, highly humid, and strong acid is mentioned as a typical sealing compound currently most generally used, the curing temperature of this sealing compound is not less than about 150 **. If this is only stiffened below at a regular temperature as indicated to said WO99/53559, the endurance of a seal will fall. Then, while developing the sealing compound which can give sufficient endurance for seal q_1 obtained without degrading the electrolyte membrane M, development of the method of giving the sealing compound which has endurance of enough in single cell C is desired.

[0012](3) In the fuel cell FC constituted by laminating the separator 1 and the power generation

element MEA, When seal q_1 is made to intervene between laminations with the separator 1 and the power generation element MEA, variation arises in a seal gap by the variation in the thickness of the power generation element MEA, and a stress difference occurs in the portion which the separators 1 and 2 and seal q_1 contact from the variation in each seal gap in a laminating condition. As for the separator which mixed and fabricated 15 to 30% of resin to the separator and carbon powder which cut calcination black lead to this stress difference, since bending failure stress is easy to be destroyed small, the separators 1 and 2 are easy to be destroyed at the time of lamination conclusion. For this reason, offer of the method of applying the seal which a stress difference does not generate easily to the variation in a seal gap was desired.

[0013](4) Heat setting nature and seal stress (as opposed to a carbon system separator) change with hardness of seal q_1 after hardening. That is, since the rising degree [as opposed to / / with hardness low in comparison / seal q_1 / since cross-linking is low as a material / to heat / a compression amount in setting or a cone] of reaction force is also small, the stress difference between seal q_1 in the laminating condition of single cell C is made small. on the other hand, while it can be comparatively alike and seal q_1 with high hardness can make heat setting nature small conversely, the degree of a rise of reaction force to a compression amount becomes high, and the stress difference between the seals in the laminating condition of a single cell becomes large. Therefore, after a sealing compound hardens, to provide the manufacturing method of the fuel cell FC using the sealing compound and the starting sealing compound for the polymer electrolyte fuel cells which have the hardness which these balance of character that carries out antimony was able to take is desired.

[0014](5) When abnormalities, such as degradation of seal q_1 , occurred and the leakage of the gas from single cell C furthermore occurred, the fuel cell needed to be reproduced promptly, but reproduction of such a fuel cell had taken a remarkable labor and time. Therefore, under the operating environment of a fuel cell, seal q_1 with high endurance was given, and there was a demand to the method of reproducing a fuel cell easily.

[0015]Therefore, SUBJECT of this invention is developing the liquefied sealing compound [it is possible to cancel the fault of conventional technology and to form a uniform seal with the degree of low temperature comparatively, and] which can maintain prolonged endurance under the atmosphere of a fuel cell on the formed seal. Another SUBJECT of this invention is providing the fuel cell produced by laminating a single cell, a manufacturing method

for the same, and this single cell of a fuel cell with high endurance using such a sealing compound. Another SUBJECT of this invention is providing the regeneration method of the fuel cell which can reproduce a fuel cell easily, when abnormalities, such as degradation of the seal in a fuel cell, occur.

[0016]

[Means for Solving the Problem]In a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells which laminates a separator and a power generation element, a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells concerning this invention which solves an aforementioned problem is characterized by viscosity at the time of spreading being 1000 - 9000 Pa-s (claim 1).

[0017]If constituted in this way, it is possible to make almost uniform planar pressure at the time of laminating a separator and a power generation element which constitute a fuel cell, and sealing nature high reservation and a seal of a uniform size can be formed. Therefore, a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells constituted by doing in this way becomes possible [forming a seal with high endurance also under a severe condition of an elevated temperature, highly humid, and strong acid].

[0018]In a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells concerning this invention, a temperature requirement of curing conditions of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells at 100-130 **. And the temperature controlling range is **5 ** in preset temperature in said temperature requirement (claim 2), and the temperature controlling range of curing conditions of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells is characterized by 120 ** being **5 ** still more preferably (claim 3). Without making it harden under heat atmosphere which degrades an electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell, when constituted in this way, there is little heat setting nature and it becomes possible to form a seal excellent in endurance.

[0019]In a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells concerning this invention, it is preferred that hardness after hardening of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells is 30-70 degrees in durometer hardness test shoreA specified by JIS K 6253 (claim 4). Since initial height of a seal will follow in footsteps of thickness of each power generation element when these are concluded since a sealing compound is made to heat-harden after a separator, a power generation element, and separators had contacted if constituted in this way, a seal stress difference by thickness variation of a power generation element is suppressed very low.

[0020]In a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells concerning this invention, it is preferred that said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells uses a silicone series elastomer, a fluorinated elastomer, or an isobutylene system elastomer as a substrate. (Claim 5) Generally a silicone series elastomer, a fluorinated elastomer, or an isobutylene system elastomer is conventionally used as a heat-hardened type sealing compound, and is easy to receive. If it is in this invention, it becomes possible by using such a material to provide cheaply and easily a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells concerning this invention.

[0021]A single cell for polymer electrolyte fuel cells of this invention for solving said SUBJECT, It is a single cell for polymer electrolyte fuel cells which laminates a separator and a power generation element and closes airtightly between said separator and said power generation elements with a seal, It is characterized by giving a seal which heat-hardened and was formed between said separator and a power generation element in a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells concerning this invention (claim 6). When constituted in this way, a single cell for polymer electrolyte fuel cells with which there is no degradation of an electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell, and a seal with dramatically high endurance was formed is provided. A seal stress difference is able to provide few single cells to variation in a seal gap. When laminating a single cell concerning this invention, there are few possibilities that a separator will be destroyed. since it has the seal which was able to balance heat setting nature and tolerance over breakage by bending stress, endurance is markedly alike and increases.

[0022]A manufacturing method of a single cell for polymer electrolyte fuel cells of this invention for solving said SUBJECT, It is a manufacturing method of a single cell for polymer electrolyte fuel cells which laminates a separator and a power generation element and closes airtightly between said separator and said power generation elements with a seal, The following processes : a heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells of a statement in any 1 paragraph of claim 1 to claim 5 between said separator and said power generation element, A process applied at spreading speed of a range by which preliminary setting out was carried out according to width and height of viscosity of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells, application pressure, and a seal to form, And it is characterized by including a process which stiffens said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells by processing time by which is a 100-130 ** temperature requirement, and preliminary setting out was carried out (claim 7).

[0023]when constituted in this way, without it makes it harden under heat atmosphere which degrades an electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell – a single cell – a seal with dramatically high endurance -- productivity -- it becomes possible to form highly. When a single cell manufactured by doing in this way is laminated and a fuel cell is constituted, a possibility that a separator of a single cell will be destroyed becomes small.

[0024]It is characterized by a polymer electrolyte fuel cell concerning this invention for solving said SUBJECT having carried out the plural laminates of said single cell, and constituting it (claim 8). When constituted in this way, a polymer electrolyte fuel cell with which there is no degradation of an electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell, and a seal with dramatically high endurance was formed is provided.

[0025]A regeneration method of a polymer electrolyte fuel cell of this invention for solving said SUBJECT, In a polymer electrolyte fuel cell which carried out the plural laminates of the single cell which laminates a separator and a power generation element, and constituted it, It is a regeneration method of a polymer electrolyte fuel cell which reproduces said seal when abnormalities occur on a seal which closes said separator and said power generation element airtightly, A process of removing a single cell which has an abnormal seal, a process of removing an abnormal seal, A heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells which starts said this invention between said separator and said power generation element, A process applied at spreading speed of a range by which preliminary setting out was carried out according to width and height of viscosity of said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells, application pressure, and a seal to form, And it is characterized by including a process which stiffens said heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells by processing time by which is a 100-130 ** temperature requirement, and preliminary setting out was carried out (claim 9).

[0026]Since it will become possible to form a seal with dramatically high endurance in a single cell easily, without making it harden under heat atmosphere which degrades an electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell if constituted in this way, A seal which abnormalities generated is exchanged for a seal with high endurance, and it becomes possible to reproduce as a fuel cell with high endurance.

[0027]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, an embodiment of the invention is described according to an accompanying drawing. However, this invention is not limited to these embodiments. Drawing 1 is a sectional

view showing the outline of the single cell which constitutes a fuel cell, and drawing 2 is a perspective view of the fuel cell body which laminated the single cell. The fuel cell FC consists of single cell C which comprised the separators 1 and 2 and the power generation element MEA, laminates such about 200 single cell C, and is constituted as shown in drawing 1 and drawing 2. And in order that the fuel cell FC may supply fuel gas, oxidizing gas, and a refrigerant to each single cell C through channel P_H which became independent respectively, P_O , and P_W , in order to divide each system of these airtightly, seal q_1 is given. The surrounding portion of the interconnecting opening which penetrated and formed the fuel cell FC in order that seal q_1 might supply fuel gas, oxidizing gas, and a refrigerant to each single cell C, In order to cool the periphery of the power generation element MEA, and a separator surface, it is provided in the refrigerant passage side periphery passed along a separator surface, the periphery of the rear surface of the separators 1 and 2, etc.

[0028]The endurance which divides various gases airtightly under a severe atmosphere into which various refrigerants in the high temperature state, strong acid state, and cooling unit in the power generation part [seal / this] in the fuel cell FC, etc. are flowing is required. Bending failure stress, such as mold carbon which mixed and fabricated resin of 15 - 30 mass % to the separator and carbon powder which cut calcination carbon, is small, Therefore, the sealing technology which can respond to the separator which was made from the separator which is easy to destroy in expanded graphite or a metal base, and which cannot carry out bending failure easily is demanded. The first gestalt of this invention is related with the heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells for forming the seal with which a gas is divided with sufficient endurance under such a severe atmosphere (henceforth a "fluid-sealant agent").

[0029](Fluid-sealant agent) The fluid-sealant agent concerning this invention, The silicone series elastomer currently generally used for the conventional fluid-sealant material for fuel cells as a substrate, The fluorinated elastomer or the isobutylene system elastomer (for example, polyisobutylene system elastomer) is included, The viscosity at the time of spreading (viscosity before hardening) is a constituent of a fluid at the ordinary temperature which is 1000 - 9000 Pa-s, and it hardens with heat or a steam.

[0030](Viscosity of a fluid-sealant agent) If achievement of this viscosity range is possible for the fluid-sealant agent concerning this invention, it can consider that presentation as the same presentation as publicly known thermosetting adhesive conventionally. That is, since seal q_1 of the shape considered as a request that shape

collapses easily that the viscosity at the time of spreading of the fluid-sealant agent concerning this invention is less than 1000 Pa-s after spreading or hardening cannot be obtained, it is not desirable. Conversely, unless the dischargeability at the time of applying the fluid-sealant agent concerning this invention if this viscosity exceeds 9000 Pa-s worsens and makes spreading speed a low speed extremely, it is difficult to apply in desired shape, and since productivity falls remarkably, it is not desirable. This viscosity range is acquired by evaluation of the spreading nature of the sealing compound by the after-mentioned Example 1. Therefore, as for the sealing compound concerning this invention, it is indispensable to have the viscosity of 1000 which is within the limits which can maintain the shape considered as a request after spreading and hardening - 9000 Pa-s.

[0031](Heat-curing conditions of a fluid-sealant agent) The sealing compound concerning this invention which has such a viscosity range forms seal q_1 in a polymer electrolyte fuel cell by heat-hardening under specific temperature controlling and heat-hardening under a predetermined condition. Namely, the part which applies seal q_1 which shows drawing 1 the sealing compound concerning this invention according to heat curing, Namely, the surrounding portion of the interconnecting opening which penetrated and formed the fuel cell 1 in order to supply humidifying water and a refrigerant to each single cell C, In order to cool the periphery of the power generation element MEA, and a separator surface, a seal is formed in the refrigerant passage side periphery passed along a separator surface, the periphery of the rear surface of the separators 1 and 2, etc., but. 100-130 ° of temperature [110 ° - 130 ° of] of the heat-curing conditions in this case is 120 ° ± 5 ° most preferably. It is convenient when the temperature controlling range is made into the preset temperature of ± 5 ° in the temperature requirement of said heat-curing conditions. Since the electrolyte membrane M will carry out creep if elevated-temperature durable sufficient setting-proof nature carried out to the temperature of said heat-curing conditions being less than 100 ° with a request is not obtained but it exceeds 130 ° conversely, it is not desirable.

[0032]That is, it is preferred that curing temperature is low temperature as much as possible as the curing conditions of the fluid-sealant agent concerning this invention take the creep of the electrolyte membrane M into consideration, and it is preferred about cure time that it is less than 5 hours in consideration of productivity. When using the fluid-sealant agent concerning this invention as usual adhesives, curing conditions of about 1 hour are common at 150 °. In this invention, as shown in Example 2 which carries out a postscript, the amount of setting in the elevated-temperature durability test on such curing conditions was measured, and the optimal curing conditions were set up. As a result, when 4 hours and the fluid-sealant agent respectively applied to this invention

over 5 hours were stiffened at 110 **, it found out experimentally that it was the amount of setting equivalent to the case where it is made to harden over 1 hour at 150 **. Subsequently, with the curing temperature of 115 **, 120 **, and a 125 ** 5 ** unit, 1 hour, 2 hours, 3 hours, 4 hours, and when it hardened over 5 hours, on curing conditions of 3 hours, it turned out at 115 ** that it is the amount of setting equivalent to curing conditions of 1 hour at 150 **. Subsequently, when the equivalent examination was done according to curing conditions of 2.5 hours and 2.75 hours at 115 **, as compared with the case of 3 hours, a good result was not able to be obtained at 115 **. Therefore, since the variation in the oven temperature for hardening was **5 **, it was determined with 120 ** the curing temperature of **5 ** that curing conditions of 3 hours were an optimal condition as for which the amount of setting of seal q_1 and the damage of the electrolyte membrane MEA are made to the minimum. It is possible to find out similarly through such an experiment process about the optimal curing conditions of the fluid-sealant agent of a different presentation which is within the limits of this invention.

[0033] Thus, although seal q_1 is formed between the separators 1 and 2 and the power generation element MEA by heat-hardening the fluid-sealant agent concerning this invention, Although the seal stress difference arose in the conventional technology which used the solid seal of the constant dimension for the variation in the thickness of the power generation element MEA and it had become a cause of separator destruction, The seal which the fluid-sealant agent concerning this invention was made to heat-harden, and was formed, Are in the state which applied the liquefied sealing compound to the seal gap, and laminated it, namely, the separator 1, the power generation element MEA, and the separator 2 in the state where it contacted mutually. Since a fluid-sealant agent is made to heat-harden and the initial height of seal q_1 follows in footsteps of thickness of each power generation element MEA when these are concluded, the seal stress difference by the thickness variation of the power generation element MEA is suppressed very low. Therefore, the fluid-sealant agent concerning this invention has small bending failure stress, such as mold carbon which mixed and fabricated resin of 15 - 30 mass % to the separator and carbon powder which cut calcination carbon and were produced, Therefore, it is applicable in the range broad to the separator which was made from the separator which is easy to destroy in expanded graphite or a metal base and which cannot carry out bending failure easily (refer to Example 3 which carries out a postscript).

[0034] (Hardness after hardening of a fluid-sealant agent) Although desired seal q_1 is formed in the prescribed

position of the fuel cells FC between the separators 1 and 2 and the power generation element MEA etc. by hardening the fluid-sealant agent concerning this invention by the aforementioned predetermined condition, It is preferred that the range of the hardness of seal q_1 in that case is 30-70 degrees in durometer hardness test shoreA specified by JIS K 6253. That is, the hardness of the seal after hardening participates in the seal stress to heat setting nature and the carbon system separator 1. Since the seal with comparatively low hardness has low crosslinking density, since the rising degree [as opposed to a compression amount in setting or a cone] of reaction force is small, it can do small the stress difference between the seals in the laminating condition of the separators 1 and 2 and the power generation element MEA to heat. On the other hand, the seal with hardness high in comparison shows high heat-resistant setting nature, although the rising degree of reaction force to a compression amount becomes large. The hardness of the seal formed after heat curing in this invention in consideration of these characteristics was specified.

[0035] Since planar pressure is larger than the diffusion-zone material which compressed the same quantity, the seal which exceeds 70 degrees by durometer hardness test shoreA conversely undesirably since endurance is insufficient in the hardness measured by durometer hardness test shoreA being 30 degrees or less is not preferred. That is, since the fluid-sealant agent concerning this invention is generated from the position as the diffusion zone D with same occurrence position of planar pressure when it applies load from the hardening time which is no load condition, in proportion to a compression amount, the planar pressure of a seal and the diffusion zone D goes up respectively. At this time, since the assignment load of seal q_1 is high in the case of sealing-surface-pressure > diffusion-zone planar pressure, initial sealing nature will receive load in the portion which the separators 1 and 2 of a high thing and seal q_1 contact. As a result, the uniform load impression to the whole power generation element MEA surface becomes difficult, and load becomes especially difficult to be applied at the power generation element MEA end near seal q_1 . Since the assignment loading rate of seal q_1 in the case of sealing-surface-pressure <= diffusion-zone planar pressure becomes uniform on the other hand or the direction of the planar pressure of the diffusion zone D becomes high, uniform load is applied all over power generation element MEA. As a result, the contact resistance between the separators 1 and 2 and the power generation element MEA and the dispersibility of gas become uniform, and power generation performance is stabilized and it becomes that it is hard to produce the curve distortion of the separators 1 and 2 at the time of stacking. Therefore,

since the hardness of a seal becomes larger than the planar pressure of said diffusion zone in the planar pressure of said seal, a not less than 70-degree thing does not have it. [preferred] The hardness of the seal after heat curing can be attained by choosing suitably as the field of thermosetting adhesive conventionally the molecular structure of the ingredient which forms various publicly known additive agents, for example, a cross linking agent, and the structure of cross linkage.

[0036]The manufacturing method of the single cell and fuel cell for polymer electrolyte fuel cells and the regeneration method of a fuel cell which start another embodiment of this invention next are explained.

(Spreading of a fluid-sealant agent) the fluid-sealant agent which starts this invention first in the separators 1 and 2 which constitute the polymer electrolyte fuel cell FC of this invention, and the prescribed spot which gives the seal of the power generation element MEA -- predetermined application pressure -- and it applies at a predetermined spreading speed (process 1). Although it will not be limited especially if the application pressure in this case is a pressure which can apply the fluid-sealant agent concerning this invention between the separators 1 and 2 and the power generation element MEA, but it is suitably determined in consideration of the viscosity of the fluid-sealant agent concerning this invention, etc., generally it is the range of 300 - 500kPa. The spreading speed in this case is said within the limits about the fluid-sealant agent concerning this invention which has predetermined viscosity, and when it fixes application pressure, it is the speed which performed beforehand the range which can apply a sealing compound uniformly by preliminary experiment, and determined it.

[0037]That is, even if it applies the fluid-sealant agent concerning this invention with predetermined application pressure as shown in Example 1 which carries out a postscript, if spreading speed is not in a prescribed range, it is impossible to form the seal which has the target size. If application pressure is set constant, the spreading speed region which becomes thickness within the limits made into the width made into the purpose and the purpose will be determined. If the size (width or height) of a seal is generally taken along a vertical axis and spreading speed is taken along a horizontal axis, a graph as shown in drawing 20 will be obtained. If it separates from this proper spreading speed range, the target seal will not be formed even if it uses the fluid-sealant agent which has the viscosity of this invention within the limits (refer to Table 2-4).

[0038](Hardening of a fluid-sealant agent) The sealing compound concerning this invention applied by ranking second and doing in this way The curing conditions as aforementioned, That is, 110 ** - 130 **, and the temperature controlling range of those are **5 ** in preset temperature in said temperature requirement

preferably, and 100-130 ** of desired seals are formed by heat-hardening at 120 ** **5 ** most preferably (process 2). Thus, it becomes possible to form a seal with dramatically high endurance in single cell C, without making it harden under heat atmosphere which degrades the electrolyte membrane M. When single cell C manufactured by doing in this way is laminated and a fuel cell is constituted, a possibility that the separator of single cell C will be destroyed becomes small.

[0039](Reproduction of a fuel cell) It is possible to reproduce the fuel cell which abnormalities generated by exhaustion of seal q_1 , etc. using the still more nearly same method. Namely, the single cell which has an abnormal seal is removed (process 1), After removing an abnormal seal (process 2), the fluid-sealant agent concerning this invention is applied to the same process as the above (process 3), And it becomes possible to harden the fluid-sealant agent which starts this invention under a predetermined condition, and to give seal q_1 with high endurance between the separators (process 4) 1 and 2 and the power generation element MEA. The seal in this case may be a seal formed by hardening the fluid-sealant agent concerning this invention, or may be the existing seal. Thus, since it becomes possible to form easily seal q_1 with dramatically high endurance in a single cell, without making it harden under heat atmosphere which degrades the electrolyte membrane M, The seal which abnormalities generated is exchanged for seal q_1 with high endurance, and it becomes possible to reproduce as a fuel cell with high endurance.

[0040]

[Example]Below, this invention is explained in detail based on an example and a comparative example. This invention can be suitably changed, as long as it is not limited to these examples and based on the technical idea of this invention. Here the fluid-sealant agent concerning this invention "This invention sealing-compound q_0 ", The seal which applied this this invention sealing-compound q_0 , stiffened by heat treatment, and was formed "This invention seal q_1 ", The fluid-sealant agent of a comparative example is applied, the seal which stiffened by heat treatment and was formed is called "comparison seal q_1 ", and width and height call the seal formed in the constant dimension "the solid seal r" beforehand.

[0041][Example 1]

(Spreading nature evaluation of a fluid-sealant agent) First, in order to evaluate the spreading nature of various

fluid-sealant agents, As liquefied drugs for seal formation, each elastomer of a silicone series, a fluorine system, and a polyisobutylene system is used as the main ingredients, The heat-hardened type fluid-sealant agent which has the viscosity of 300 - 12000 Pa-s was applied on the test sample which comprises an aluminum plate, and the cross section size of the seal after heat curing was measured and evaluated. Said various fluid-sealant agents and spreading conditions are shown in Table 1.

[0042]

[Table 1]

シール剤の構成とシール剤の塗布条件

項目	構成または条件
液状シール剤	熱硬化型のシリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリイソブチレン系樹脂を主成分とし、粘度が300～12000 Pa・sのもの。
塗布長さ	200×50×3mmのアルミニウム板上に直線状に150mmの長さにわたって塗布。
塗布ノズル内径 ¹⁾	φ0.6mm
塗布速度	1～10mm/sec
塗布圧力	500kPa
塗布装置	(株)ソニー製TCD-200

1) 塗布ノズルの内径は、ここで用いた塗布装置における最小に設定することによって、最も吐出し難く、かつ、吐出されたシール剤の断面形状が変化し難い条件とした。

[0043]As shown in Table 1, on the test sample which comprises the aluminum plate which has 200 mm in length, 50 mm in width, and a 3-mm-thick size with a nozzle with an inside diameter [phi] of 0.6 mm. 1-10 mm/sec in spreading speed, and application pressure -- said various fluid-sealant agents were applied to linear shape 150 mm in length as fixed 500 kPa. Let setting out of the inside diameter of an application nozzle be the conditions from which it is the hardest to breathe out and sectional shape of the breathed-out fluid-sealant agent cannot change easily by considering it as the minimum in the coater used here. Said various fluid-sealant agents were applied after defecating the surface of said test sample by an organic solvent etc. beforehand. Then, it heat-treated in the predetermined condition, said various fluid-sealant agents were stiffened, and height H as shown in drawing 3, and approximate circle pillar-like this invention seal q₁ which has a section of the width W were formed. The width W is 0.6**0.1 mm, and height H of the target dimension of this invention seal q₁ formed in this way is 0.5**0.1 mm. And cross section size evaluation of this invention seal q₁ and shape evaluation by viewing from right above were performed, and the spreading nature of said various fluid-sealant agents was synthetically evaluated from these evaluation results. The example and comparative example concerning this invention are respectively compared and shown in Table 2, Table 3, and Table 4 about the evaluation result of the spreading

nature of said various fluid-sealant agents.

[0044]

[Table 2]

シリコン系シール剤の評価結果

区分	No.	液状シール剤の粘度 (Pa・s)	塗布速度 (mm/sec)	硬化後の 寸法評価 ¹⁾	目視 評価 ²⁾	総合 評価 ³⁾
実施例	1	1070	6	○	○	○
	2	1210	6	○	○	○
	3	2600	4	○	○	○
	4	4750	3	○	○	○
	5	6600	2	○	○	○
	6	8300	1	○	○	○
	7	9000	1	○	○	○
比較例	8	550	10	× ₁	△	×
	9	960	10	× ₁	△	×
	10	960	8	× ₁	△	×
	11	1070	8	× ₂	○	×
	12	1210	6	× ₂	○	×
	13	2600	5	× ₂	○	×
	14	4750	4	× ₂	○	×
	15	6600	3	× ₂	○	×
	16	8300	2	× ₂	○	×
	17	9200	1	× ₂	×	×
	18	10400	1	× ₂	×	×
	19	11600	1	× ₂	×	×

1) 寸法評価の○は幅Wが $\phi 0.6 \pm 0.1$ mmかつ高さHが $\phi 0.5 \pm 0.1$ mmを満たすものであり、×₁は幅Wが $\phi 0.7$ mm超かつ高さHが0.4mm未満のものであり、×₂は幅Wが $\phi 0.5$ mm未満かつ高さHが0.4mm未満のものである。

2) 目視評価の○、△、×はそれぞれ以下のような形状の観察結果を示し、○は良好、△は概ね良好、×は不良を表す。

○：ほぼ狙いとする寸法に形成されたもの。

△：幅方向に垂れた状態に形成されたもの。

×：一部が収縮した状態に形成されたもの。



3) 総合評価の○は合格、×は不合格を表す。

[0045]

[Table 3]

フッ素系シーラント剤の評価結果

区分	No.	液状シーラント剤の粘度 (Pa・s)	塗布速度 (mm/sec)	硬化後の 寸法評価 ¹⁾	目視 評価 ²⁾	総合 評価 ³⁾
実施例	20	1000	8	○	○	○
	21	1100	8	○	○	○
	22	2000	8	○	○	○
	23	4000	8	○	○	○
	24	6500	8	○	○	○
	25	8000	6	○	○	○
	26	9000	5	○	○	○
比較例	27	650	8	× ₁	△	×
	28	970	8	× ₁	△	×
	29	1100	8	× ₂	○	×
	30	2000	6	× ₂	○	×
	31	2000	4	× ₁	○	×
	32	4000	4	× ₂	○	×
	33	6500	3	× ₂	○	×
	34	8000	2	× ₁	○	×
	35	9500	1	× ₂	×	×
	36	10000	1	× ₂	×	×

- 1) 寸法評価の○は幅Wがφ0.6±0.1mmかつ高さHがφ0.5±0.1mmを満たすものであり、×₁は幅Wがφ0.7mm超かつ高さHが0.4mm未満のものであり、×₂は幅Wがφ0.5mm未満かつ高さHが0.4mm未満のものである。
- 2) 目視評価の○、△、×はそれぞれ以下のような形状の観察結果を示し、○は良好、△は概ね良好、×は不良を表す。
○：ほぼ狙いとする寸法に形成されたもの。
△：幅方向に垂れた状態に形成されたもの。
×：一部が収縮した状態に形成されたもの。
- 3) 総合評価の○は合格、×は不合格を表す。



[0046]

[Table 4]

ポリイソブチレン系シーラント剤の評価結果

区分	No.	液状シーラント剤の粘度 (Pa・s)	塗布速度 (mm/sec)	硬化後の 寸法評価 ¹⁾	目視 評価 ²⁾	総合 評価 ³⁾
実施例	37	1000	9	○	○	○
	38	1500	8	○	○	○
	39	3500	8	○	○	○
	40	5500	8	○	○	○
	41	8500	6	○	○	○
	42	9000	4	○	○	○
比較例	43	500	9	× ₁	△	×
	44	700	8	× ₁	△	×
	45	900	8	× ₁	△	×
	46	10000	1	× ₂	×	×
	47	12000	1	× ₂	×	×

- 1) 寸法評価の○は幅Wがφ0.6±0.1mmかつ高さHがφ0.5±0.1mmを満たすものであり、×₁は幅Wがφ0.7mm超かつ高さHが0.4mm未満のものであり、×₂は幅Wがφ0.5mm未満かつ高さHが0.4mm未満のものである。
- 2) 目視評価の○、△、×はそれぞれ以下のような形状の観察結果を示し、○は良好、△は概ね良好、×は不良を表す。
○：ほぼ狙いとする寸法に形成されたもの。
△：幅方向に垂れた状態に形成されたもの。
×：一部が収縮した状態に形成されたもの。
- 3) 総合評価の○は合格、×は不合格を表す。



[0047]As shown in Table 2, Table 3, and Table 4, in the fluid-sealant agent (No.8-10, 27, 28, 35, 36, 43-47) of the comparative example which it has, the viscosity besides the range specified by this invention among the fluid-sealant agents of a silicone series, a fluorine system, and a polyisobutylene system the cross section size after

heat curing, It has separated from the range of 0.6×0.1 mm of said target dimension, and is poor.

[0048]Although it has the viscosity within the limits specified by this invention, although the cross section size after hardening has separated from said target dimension, in comparison seal q_1' (comparative example No.11-16, 29-34) to which spreading speed is not set appropriately, visual evaluation is good at O (success). Therefore, it is presumed by doubling spreading speed with the suitable range that it is possible to form this invention seal q_1 provided with desired shape and said target cross section size.

[0049]If it is in this invention seal q_1 (No.1-7, 20-26, 37-42) which, on the other hand, has the viscosity within the limits specified by this invention, and doubled spreading speed with the suitable range, It turns out that the cross section size after hardening is said target dimension, and visual evaluation also becomes O (good), and the overall evaluation has become O (success). It turned out that a satisfying seal can form this invention sealing-compound q_0 which has the viscosity range specified by this invention from these results by applying on predetermined spreading conditions.

[0050][Example 2]

(Heat-curing temperature dependence of the physical endurance of this invention seal q_1) Next, the physical deterioration promotion test of this invention seal q_1 produced on various conditions was done. Namely, to this invention seal q_1 which provided the level in curing temperature and cure time, and was produced from this invention sealing-compound q_0 by the same method as said Example 1 on the cooking temperature at 90°C , and the conditions of cooking time 100 hours. The fixed load that the initial value of the compression amount of this invention seal q_1 would be 25% was applied, degradation of physical condition was promoted, and the compression set (%) was measured after that. Here, the difference of seal height H_0 before said test to height H_0 of this invention seal q_1 before said test and seal height H_1 after said test carries out a compression set (%) comparatively, and it is computed from the formula of $\{(H_0 - H_1) / H_0\} \times 100$. One of the results obtained by using said various fluid-sealant agents for drawing 4 is shown.

[0051]Drawing 4 makes curing temperature three levels (100°C , 110°C , and 150°C), Said physical deterioration promotion test was performed about this invention seal q_1 which produced cure time as two levels of 1 or 3 hours,

3 and 4, and three levels of 5 hours (when curing temperature is 100 ** or 110 **) (when curing temperature is 150 **), and each compression set (%) was measured. The result is shown in drawing 4. It turns out that the compression set (%) is changing from drawing 4 depending on curing temperature and cure time, and the compression set (%) is small, so that cure time is so long that curing temperature is high. Since as for this the chemical reaction of this invention sealing-compound q_0 advances more and hardening of this invention sealing-compound q_0 is further promoted so that cure time is so long that curing temperature is high, The crosslinking density of produced this invention seal q_1 is considered that it becomes large and the compression set (%) by said physical deterioration promotion test becomes small. When curing temperature is 150 **, cure time of a compression set (%) is more equivalent than drawing 4 in 1 hour and 3 hours.

It is thought that curing temperature will be 150 ** from this, and cure time is [the crosslinking density of this invention seal q_1] mostly saturated in about 1 hour.

Said curing temperature is 150 ** or less, in view of the viewpoint which suppresses chemical degradation of said various fluid-sealant agents. Therefore, as for said curing temperature, it is preferred that it is 150 ** or less.

[0052]Judging from the viewpoint which controls chemical degradation of said result and this invention seal q_1 .

Although it is thought that this invention seal q_1 which made the compression set lower and was excellent in physical endurance by curing temperature's being 150 **, making cure time into 1 hour, and stiffening this invention sealing-compound q_0 is producible, From the standpoint which suppresses lower the thermal effect to the electrolyte membrane which is the members forming of a fuel cell, it is required that the upper limit of said curing temperature should be further made suitable.

[0053]Drawing 5 performed the result of the physical deterioration promotion test similarly using this invention seal q_1 which set up still more finely the level of the curing temperature of said various fluid-sealant agents, and produced it. The result is shown in drawing 5. It turns out that a compression set (%) changes from drawing 5 like the result shown in drawing 4 depending on curing temperature and cure time, and the compression set (%) is small, so that cure time is so long that temperature is high.

[0054]This invention persons considered physical endurance maintenance and the thermal effect to the electrolyte membrane separately for a long period of time [of this invention seal q_1]. As a result, since the

reaction velocity of said various fluid-sealant agents would fall and crosslinking density would become small notably if said curing temperature becomes lower than 100 **, in this invention seal q_1 produced with such curing temperature, it became clear that it became easy to produce physical deterioration. That is, as for said curing temperature, it is desirable that it is not less than 100 **. The electrolyte membrane in which this invention seal q_1 is provided is a temperature higher than 130 **, and since it becomes easy to receive the damage more than permission, said curing temperature needs to be 130 ** or less. If the compression set (%) of this invention seal q_1 is about 45 to 60%, it comes out enough and its thing of a certain is clear. From the above result, this invention seal q_1 was understood that it is preferred to stiffen this invention sealing-compound q_0 at 115**15 **, and to make it form.

[0055][Example 3]

(Control of breakage of the separator by relaxation of the variation in the thickness of the diffusion zone D) The separators 1 and 2 as shown in drawing 1, In the fuel cell FC containing the diffusion zone D, the power generation element MEA, and stack structure ST that laminates the electrolyte membrane M etc., When making this invention seal q_1 intervene between the separators 1 and 2 and the electrolyte membrane M, by the variation in the thickness of the diffusion zone D. Variation (henceforth "gap variation") arises in the gap of the separator 1 and the separator 2, and stress occurs in this invention seal q_1 formed between the separator 1 and the separator 2, q_1 , q_1 , and q_1 . In order to ease this stress, it is necessary for this invention seal q_1 to have the height which doubled said gap and the interference of this invention seal q_1 . However, if said gap variation becomes excessive, when concluding stack structure ST, the planar pressure difference between this invention seal q_1 provided in each separator contained in stack structure ST will become remarkable.

[0056]The planar pressure difference between this invention seal q_1 produced by such gap variation makes the separator 1 and 2 grades in which this invention seal q_1 is provided generate bending stress. And the separator which cut and formed calcination black lead, for example, the mold carbon separator which mixed and fabricated 15 to 30% of resin to carbon complications, etc. In the member whose bending failure stress of (calling it a "carbon separator" hereafter) is comparatively small, when concluding stack structure ST, it is easy to produce

bending failure with said bending stress. When using such a carbon separator, the figure which expressed typically the mechanism which produces the bending failure of a carbon separator is shown in drawing 6 and drawing 7.

[0057]Drawing 6 is what showed the principal part of stack structure ST shown in drawing 1, and shows stack structure ST which comprises the electrolyte membrane M, M, and M, the diffusion zone D1, D2 and D3, and the seals 21, 22, and 23. [the carbon separators 11, 12, 13, and 14,] In drawing 6, variation has arisen also in the height H1 of the seals 21, 22, and 23, H2, and H3 according to the variation in the thickness T1 of the diffusion zone D1, D2, and D3, T2, and T3 (referred to as $T3 > T1 > T2$). Peculiar internal stress exists in the carbon separators 11, 12, 13, and 14 by histories, such as the characteristic of material, and heat, Curvature may occur in at least one of the carbon separators 11, 12, 13, and 14 according to the power relationship of said internal stress between the carbon separators 11, 12, and 13 and 14, or said internal stress amplified thermally.

[0058]As shown in drawing 6, the case where curvature occurs in the carbon separator 11 is considered.

Comparatively high compression stress F_1 acts on the seal 21 in contact with the carbon separator 11 first by this curvature. And this compression stress F_1 is spread from the seal 21 one by one to the carbon separator 12, the seal 22, the separator 13, the seal 23 and the separator 14, and --. At this time, comparatively small compression stress F_3 occurs with the seal 23 which has the comparatively big height H3. The stress difference ($F_1 - F_3 = F_2$) which comprises the difference of F_1 and F_3 in such a situation to the seal 22 pinched with the seal 21 and the seal 23 acts, When this stress difference F_2 exceeds the bending failure stress of the carbon separator 12 or 13, breakage of the carbon separator 12 or 13 will arise. When width and height use the solid seal of a constant dimension as a seal especially, Since the thickness T1 of the diffusion zone D1, D2, and D3, T2, and the planar pressure difference between the seals 21, 22, and 23 produced by the variation in T3 ($T3 > T1 > T2$) cannot be eased, it is easy to produce breakage of the separator produced according to such a mechanism.

[0059]If this invention seal q_1 concerning this invention is used for the seals 21, 22, and 23 to it, the thickness T1 of the diffusion zone D1, D2, and D3, T2, and the planar pressure difference between the seals 21, 22, and 23 produced by the variation in T3 ($T3 > T1 > T2$) can fully be eased, It becomes possible to deter breakage of the separators 12 and 13. Namely, this invention sealing-compound q_0 is applied to the prescribed position of the carbon separators 11, 12, 13, and 14, If the carbon separators 11, 12, 13, and 14 are concluded after making this

this invention sealing-compound q_0 heat-harden after the carbon separators 11, 12, 13, and 14 and the diffusion zone D have contacted and forming this invention seal q_1 . Moderate interference occurs on the seals 21, 22, and 23, and the height of the seals 21, 22, and 23 follows in footsteps suitable for the thickness of the diffusion zone D1, D2, and D3. Therefore, as described above, comparatively high compression stress F_1 acts on the seal 21 by the curvature of the separator 11, Even when comparatively low compression stress F_3 acts on the seal 23 and stress difference F_2 of compression stress F_1 and compression stress F_3 acts on the seal 22, It becomes possible to become possible to stop the size of stress difference F_2 low enough, and to fully deter breakage of the carbon separator 12 or 13.

[0060]On the other hand, drawing 7 instead of the carbon separators 11, 12, 13, and 14 shown in drawing 6, The separator which uses expanded graphite and metal as a base and is provided with comparatively high bending failure stress. (It is hereafter called a "metal separator") The principal part of stack structure ST2 which is equipped with 110, 120, 130, and 140, and width and height equip with the solid seals 210, 220, and 230 of a constant dimension as a seal is shown.

[0061]Drawing 7 shows the state where variation has arisen also in the height H10 of the seals 210, 220, and 230, H20, and H30 corresponding to the variation in the thickness T10 of the diffusion zone D10, D20, and D30, T20, and T30 (referred to as $T30 > T10 > T20$) ($H30 > H10 > H20$). And the case where the curvature of a metal separator occurs according to the power relationship of the peculiar internal stress which the metal separators 110, 120, 130, and 140 have, or the internal stress by which this peculiar internal stress was amplified thermally is considered. By the variation in the height of the seals 210, 220, and 230 ($H30 > H10 > H20$). Comparatively high compression stress F_{10} acts on the seal 210, and comparatively low compression stress F_{30} acts on the seal 230, Even if stress difference F_{20} of compression stress F_{10} and compression stress F_{30} acts on the seal 220 as the result, it is thought that they do not produce breakage of the metal separator 120 or 130 easily since the metal separators 110, 120, 130, and 140 are provided with comparatively high bending failure stress.

[0062]In next this invention persons applying this invention sealing-compound q_0 to said stack structure containing both power generation elements MEA which has a comparatively big diffusion zone of the separator which comprises the construction material which bending failure stress is easy to be destroyed comparatively

small, and thickness variation, The bending failure stress of said separator, and the size of the thickness variation of the power generation element MEA (the difference of maximum thickness and minimum thickness: hereafter) It received only calling it a "range" and the design manual of this invention seal q_1 which cannot make said separator able to produce destruction and can fully demonstrate expected performance was examined.

[0063]First, the separator whose bending failure stress is 80 or less MPa and which is comparatively easy to be destroyed, and the range of thickness are ± 0.075 mm, and thickness variation examined this invention sealing-compound q_0 applicable to the stack structure containing the comparatively large power generation element MEA. Planar pressure when various fluid-sealant agents were used to the variation in the thickness of the power generation element MEA was measured using the planar pressure measuring device OP of a seal as shown in drawing 8. Measurement of planar pressure when a solid sealing member is used was also performed as a comparative example.

[0064]The electrolyte membrane M which has this invention seal q_1 which drawing 8 shows the principal part of the planar pressure measuring device OP, and applied this invention sealing-compound q_0 directly, and stiffened it. Or the electrolyte membrane M to which the solid seal r beforehand formed in the solid state of a constant dimension was made to adhere is pinched with the jig SJ made from SUS, and the planar pressure which acts on this invention seal q_1 and solid seal r of each is measured. In order to investigate the influence of the variation in the thickness of the power generation element MEA contained in said stack structure, the electrolyte membrane M which has this invention seal q_1 for the spacer p which has the thickness equivalent to the sum of the thickness of each electrolyte membrane M to which the electrolyte membrane M which has this invention seal q_1 , and the solid seal r were made to adhere, and the thickness of a diffusion zone. A total of two per every sheet can be stuck on each both sides of the electrolyte membrane M to which the solid seal r was made to adhere, and the gap variation of said stack structure can be suitably set up now. And after equipping the jig SJ made from said SUS with the electrolyte membrane M to which the electrolyte membrane M which has said this invention seal q_1 , and the solid seal r were made to adhere, Each of the electrolyte membrane M to which the electrolyte membrane M which removes said spacer p of two sheets and has said this invention seal q_1 succeedingly, and the solid seal r were made to adhere, Make a planar pressure sensor (graphic display abbreviation) intervene between this

invention seal q_1 or the solid seal r , apply predetermined power to the jig SJ made from said SUS, and this invention seal q_1 or the solid seal r is compressed, Near this invention seal q_1 of one of the two and the planar pressure to each compression amount of the solid seal r were measured. And the planar pressure F that the compression amount of the diffusion zone of one side was set to 0.05 mm was made to act, and it compared. The composition of this invention seal q_1 and the solid seal r which were used here, and the power generation element MEA is shown in Table 5.

[0065]

[Table 5]

本発明シール q_1 および固形シール r の構成

	シール q_1	固形シール r
本発明シール剤 q_0	液状の熱硬化型フッ素系樹脂 (硬化物の硬度 50°)	← (あらかじめ一定の寸法に硬化させたもの)
シールの寸法	幅 (mm): 3.46, 3.69 高さ (mm): 1.2, 1.125 塗布径 (mm): 2.3 (シール溝に中心に塗布した。)	幅 (mm): 3.5 高さ (mm): 1.2 (シール溝に中心に装着した。)
シール溝の寸法 ¹⁾	深さ (mm): 0.5 長さ (mm) 420 幅 (mm): 5	
発電素子 MEA の寸法 ²⁾	厚さ (mm): 1.45, 1.3 (片方の側の拡散層の厚さ (mm): 0.700, 0.625) 平面寸法 (mm): 100×100 角 (拡散層: カーボン・ペーパー)	

1) シールの断面積: 4.15~4.2mm²

2) (電解膜+拡散層相当の厚さのスペーサ 2 枚)

[0066]As shown in Table 5, the heat-hardened type thing which comprises fluororesin was used as this invention sealing-compound q_0 . The altitude of the hardened material produced by making this this invention sealing-compound q_0 heat-harden is 50 degrees. And in width, two levels (3.46 mm and 3.69 mm) and height this this invention sealing-compound q_0 with the two levels (1.2 mm and 1.125 mm). Direct lamination of the power generation element MEA was carried out to this after applying to seal-groove PT a depth of 0.5 mm, 420 mm in length, and 5 mm in width which was 2.3 mm in application diameters and was provided in the jig made from said SUS. And after an electrolyte membrane and this invention sealing-compound q_0 stuck, it measured by performing heat-curing processing at 120 **, and forming this invention seal q_1 . Thickness is [two levels (1.3 mm and 1.45 mm) and the plane size of the size of the used power generation element MEA] 100x100 mm squares. Thickness stuck on both sides of this power generation element MEA the carbon paper which is two levels (0.625

mm and 0.700 mm) as a diffusion zone, and measured it to them.

[0067]On the other hand, the solid seal r applied beforehand to the constant dimension this invention sealing-compound q_0 which consists of said fluororesin on the aluminum substrate, and after making it heat-treat and heat-harden at 120 **, it released from mold and formed it from the substrate. And the jig SJ made from SUS was equipped with the solid seal r which was carried out in this way and formed, and it measured by making this laminate the power generation element MEA.

[0068]Drawing 9 is a graph which shows a relation with height H of a seal when the planar pressure F and the various planar pressure F which were made to act on each of this invention seal q_1 which was carried out in this way and measured, and the solid seal r act on said each seal. Namely, this invention seal q_1 which formed drawing 9 from this invention sealing-compound q_0 . About each of the solid seal r, the case where the range of the gap between separators is set to 0.075 mm is assumed, The diffusion zone D which has the maximum thickness of 1.20 mm (only henceforth "maximum thickness"), and the minimum thickness of 1.125 mm. This maximum thickness and minimum thickness using the diffusion zone D which has (it is only hereafter called "minimum thickness") by making the planar pressure F (kPa) act continuously via the jig SJ made from SUS as an initial value of the overall height of a seal, Planar pressure F_0 (kPa) in case the compression amount of the diffusion zone D of one side is set to 0.05 mm is measured.

[0069]If drawing 9 is referred to, overall height H of a seal will decrease gradually as the planar pressure F increases this invention seal q_1 and the solid seal r from the maximum of 1.20 mm, or the minimum of 1.125 mm in an initial value. In this invention seal q_1 , by what set the diffusion zone D as maximum thickness, and measured it. the planar pressure F -- 1350kPa -- overall height H of a seal -- 1.15 mm -- that is, In what the compression amount was set to 1.2 mm - 1.15 mm = 0.05 mm, and set the diffusion zone D as minimum thickness, and measured it. As for 1.075 mm, i.e., the compression amount, it turns out that overall height H of a seal is 1.125 mm - 1.075 mm = 0.05 mm by 2100kPa in the planar pressure F.

[0070]In this invention seal q_1 which applies this invention sealing-compound q_0 to the electrolyte membrane M contained in the power generation element MEA, makes a separator laminate and changes on it from this result. It turns out that the range of the planar pressure difference in the compression amount of 0.05 mm of the diffusion

zone D over the variation in the thickness of the power generation element MEA is set to 2100 or less kPa of 1350 or more kPa.

[0071]On the other hand, it is what set the diffusion zone D as maximum thickness, and measured it in the solid seal r, The planar pressure F is what set the diffusion zone D as minimum thickness, and measured it by 1.15 mm, i.e., the compression amount, turning into [overall height H of a seal] 0.05 mm by 1400kPa, It turns out that 1.075 mm, i.e., the compression amount, is [the planar pressure F / overall height H of a seal] 0.05 mm by 4000kPa. From this result, it is shown by the solid seal r that the range of the planar pressure in the compression amount of 0.05 mm of the diffusion zone D to the variation in the thickness of the power generation element MEA is set to 4000 or less kPa of 1400 or more kPa.

[0072]When the above result is summarized, this invention seal q_1 is understood that the range of the planar pressure corresponding to the size of the variation in the thickness of the power generation element MEA is small compared with the solid seal r which heat-treated beforehand to this this invention sealing-compound q_0 , and the constant dimension was made to harden. Since this invention seal q_1 can fully follow in footsteps of the variation of the thickness of the diffusion zone D, and by extension, variation of the thickness of the power generation element MEA and can change into them from this compared with the solid seal r, it becomes possible to fully ease the variation.

[0073][Example 4]

(Demonstration test of bending failure control of the separator by application of this invention seal) Next, The bending failure test to the separator which has various kinds of bending failure stress which applied this invention seal q_0 and the solid seal r as shown in Table 5 was done using the separator skin-bending-stress measuring device U1 shown in drawing 10.

[0074]Power generation element MEA51 in which the separator skin-bending-stress measuring device U1 has predetermined thickness as shown in drawing 11, and 52, The diffusion zone D and the separators 61, 62, and 63 are laminated, and further Between power generation element MEA51 and the separators 61 and 62, And while putting the stack structure to which this invention seal q_1 intervenes between power generation element MEA52 and the separators 62 and 63 with predetermined stress with the jig SJ made from SUS, It is distorted to slot PT provided in the prescribed position of the separator 62, and has sensor SE, and it is constituted so that the

amount sigma of strains in slot PT (refer to drawing 11) can be measured.

[0075]On the other hand, the bending failure stress of the separators 61, 62, and 63 was surveyed with the separator bending failure stress measurement device U2 as shown in drawing 12. As shown in drawing 12, this bending failure stress measurement device U1 is distorted to slot PT provided in the prescribed position of the separator 60, and is provided with sensor SE, Fix one end ED1 of the separator 60 by jig SJ1 for immobilization, load is made to act on end ED2 of another side, and bending failure stress is identified from what is called the relation of the amount of strains and load which were measured by strain sensor SE, and a "stress-strain curve."

[0076]Thus, the result of the bending failure test to the separator which has various kinds of bending failure stress which applied this invention seal q_1 and the solid seal r which were performed is shown in drawing 13. The kind of separator material is shown on a horizontal axis by drawing 13, and the bending failure stress (MPa) of a separator is shown on a vertical axis. A solid line is shown among drawing 13 and the skin bending stress of the separator generated in this invention seal q_1 in the variation range of the thickness of the various power generation elements MEA measured with the separator skin-bending-stress measuring device U1 (1.125 mm - 1.20 mm) a dashed line, The skin bending stress of the separator generated with the solid state seal r in the variation range of the thickness of said various MEA(s) measured with the separator skin-bending-stress measuring device U1 is shown. In the variation range of the thickness of the power generation element MEA, the skin bending stress which the separator skin bending stress generated in this invention seal q_1 generates with 20MPa and a solid state seal was set to 100MPa.

[0077]If the bending stress of the separator generated from drawing 13 with the bending failure stress of various separator materials, the skin bending stress of the separator generated in this invention seal q_1 , and said solid seal r is measured, As opposed to the separator of mold carbon and calcination black lead, Since bending failure stress is smaller than skin-bending-stress 100MPa of the separator which are 60MPa and 80MPa respectively and is generated with a solid state seal, a possibility that the separator of mold carbon and calcination black lead will be destroyed by application of the solid seal r is high.

[0078]If it is in this invention seal q_1 , even if separator skin-bending-stress 20MPa generated in this invention seal q_1 compares with which bending failure stress of the separators 61, 62, and 63 shown in drawing 11, on the other hand, since it is small, It becomes possible to fully suppress destruction to all these separators. This shows that

bending failure stress can apply this invention seal q_1 when the variation in thickness combines the power generation element MEA which is a maximum of 0.075 mm to the separator of 80 or less MPa, and destruction of said stack structure ST can fully be suppressed.

[0079][Example 5] Next, volume of per the unit length (1 mm) of this invention sealing-compound q_0 used for formation of this invention seal q_1 is made into $0.07 - 7.10 \text{ mm}^3$, The compression ratio made to act on this this invention seal q_1 is made into 2.0 to 16.0% , As the cooking temperature at 90°C and the elevated-temperature torture test of cooking time 100 hours were performed and the pressure showed drawing 14 the temperature at the time of measurement, using the helium gas of 200kPa as 90°C , a room temperature, and -40°C , the gas leak test was done. Namely, as shown in drawing 14, the sectional shape made from SUS316 applies this invention sealing-compound q_0 to concave jig SJ3, Cooking temperature shall be 120°C , made it harden by heat treatment which made cooking time 3 hours, the diffusion zone D was made to intervene between jig SJ3 and the electrolyte membrane M, said pressure was filled up with helium gas in the space surrounded by the electrolyte membrane M, the diffusion zone D and jig SJ3, and this invention seal q_1 , and the leakage test was done. The result is shown in drawing 15.

[0080]The volume (mm^3/mm) of this invention sealing-compound q_0 is shown on a horizontal axis by drawing 15 at (%), compression ratio, and vertical axis which are made to act on seal q_1 . O (Success) After the cooking temperature at 90°C , and the elevated-temperature torture test of cooking time 1000 hours, The amount of leaks when a pressure does a leakage test with the helium gas of 200kPa at the temperature of 90°C and room temperature- 40°C is 0 cc/min , and the amount of leaks as x (rejection) was described above, when a leakage test is done is 0.5 or more cc/min . From the result shown in drawing 15, when the volume of sealing-compound q_0 was more than $0.28 \text{ mm}^3/\text{mm}$ and the compression ratio was not less than 6% , it became clear that airtightness sufficient also after an elevated-temperature torture test which was described above was held, and the long term durability considered as a request was acquired.

[0081][Example 6]

(Heat setting promotion test) Next, what uses heat-hardened type fluororesin as the main ingredients is used as this invention sealing-compound q_0 , Eight kinds of this invention seal q_1 of the range whose hardness (JIS K

6253 it is based on the durometer shoreA) after heat curing is 21-93 degrees were produced, and the heat setting promotion test of this seal was done. Said hardness characteristic of these seals is shown in Table 6.

[0082]Said heat setting promotion test on the jig f which comprises the board made from SUS316 as shown in drawing 16, This invention sealing-compound q_0 which uses eight kinds of heat-hardened type fluororesin as shown in Table 6 as the main ingredients, After it applies directly so that section application diameters may be set to $\phi 0.6\text{mm}$ (S1), and sectional shape allocates the spacer p of 0.4 mmx0.4 mm square in the periphery of this jig, The board i made from SUS316 which has not applied said this invention sealing-compound q_0 was carried on the jig f, the board i, said this invention sealing-compound q_0 , and the spacer p were stuck, and test sample t_0 was produced (S2). Then, heat-treat test sample t_0 at 150 ** for 2 hours, said this invention sealing-compound q_0 is made to heat-harden, and this invention seal q_1 is formed.

Then, the bolt j fastened and test sample t_1 was produced so that it might compress until it will remove the spacer p and the decrement of the height of this invention seal q_1 will be 25% (S3).

And it heated by carrying out predetermined time insertion of this test sample t_1 into the oven whose temperature is 90 **. Next, Whenever predetermined time passes, take out test sample t_1 from said oven, and the temperature of test sample t_1 to a room temperature. After making it fall, the leakage test by gaseous helium was done having filled up with gaseous helium the space surrounded by the board i, and the jig f and this invention seal q_1 , and having put the pressure of 200kPa. The degradation state of this invention seal q_1 by this heating was quantitatively estimated from the measured value of the compression set (%) which is a rate of a shrinkage amount over the original size. These results are shown in Table 7.

[0083]

[Table 6]

各種シールの硬度			
No.	硬度	No.	硬度
(イ)	21～29	(ホ)	60～70
(ロ)	30～38	(ヘ)	70～76
(ハ)	40～50	(ト)	80～85
(ニ)	50～55	(チ)	85～93

硬度測定は JIS K 6253 デュロメータ shoreA を用いて行った。

[0084]

[Table 7]
圧縮永久歪 (%) とガスリーク量

No.	硬度	加熱時間						
		100hr	200hr	300hr	400hr	500hr	700hr	1000hr
(イ)	21 ~29	30 (0)	39 (0)	44 (0)	52 (0)	57 (0)	70 (0)	85 (2)
(ロ)	30 ~38	23 (0)	27 (0)	32 (0)	38 (0)	42 (0)	50 (0)	62 (0)
(ハ)	40 ~50	17 (0)	20 (0)	25 (0)	30 (0)	37 (0)	46 (0)	55 (0)
(ニ)	50 ~55	13 (0)	16 (0)	21 (0)	24 (0)	27 (0)	33 (0)	48 (0)
(ホ)	60 ~70	12 (0)	15 (0)	17 (0)	20 (0)	23 (0)	30 (0)	42 (0)
(ヘ)	70 ~76	10 (0)	12 (0)	15 (0)	17 (0)	19 (0)	24 (0)	33 (0)
(ト)	80 ~85	7 (0)	8 (0)	11 (0)	13 (0)	16 (0)	22 (0)	30 (0)
(フ)	85 ~93	5 (0)	7 (0)	10 (0)	12 (0)	13 (0)	16 (0)	20 (0)

() 内の数値はガスリーク量 (cc/min) を表す。

[0085]Cooking temperature is 90 ** about test sample t_1 provided with this invention seal q_1 which produced Table 7 from various this invention sealing-compound q_0 . Said compression set (%) and the amount (cc/min) of gas leaks when cooking time heats from 100 hours to 1000 hours, returns test sample t_1 to a room temperature for every predetermined time and does a leakage test by gaseous helium of pressure 200kPa are shown.

[0086]The compression set (%) is increasing from the result of Table 7 as cooking time increases also in which test sample, A compression set (%) increases comparatively quickly and the degree of progress of degradation is quick much more as cooking time's hardness increases with the seal of 21-29 especially, It turns out that cooking temperature amounted to 90 **, the compression set amounted to 85 (%) in [of accumulation] 1000 hours in cooking time, and the gas leak of 2 cc/min has occurred. According to the conditions of this heating test, the gas leak was not accepted in other test samples.

[0087][Example 7] this invention sealing compound and the sealing compound for comparison (this invention sealing compound and the sealing compound for comparison are summarized, and for convenience) which use as the main ingredients thermosetting fluororesin which is eight kinds of (b) from which the hardness after hardening shown in Table 6 differs next - (**) the following "sealing-compound q_0 " -- saying -- it applying directly (S11) and so that the diameter of a section may become the jig f which comprises the board made from SUS316 as shown in drawing 17 with $\phi 0.6\text{mm}$, After sectional shape allocates the spacer p of 0.4 mmx0.4 mm square in

the periphery of the jig f, Sealing-compound q_0 was not applied, and the board i made from SUS316 which coated the surface with polytetrafluoroethylene and improved detachability, such as a seal, was carried on the jig f, the board i, sealing-compound q_0 , and the spacer p were stuck, and test sample t_0 was produced (S2). Then, heat-treat test sample t_0 at 150 °C for 2 hours, sealing-compound q_0 is made to heat-harden, and this invention seal and the seal for comparison (this invention seal and the seal for comparison are collectively called following "seal q_2 " for convenience) are formed.

Then, seal q_2 was made to exfoliate from the board i, and the spacer p was removed.

[0088]Next, the tag tile sensor film for planar pressure measurement was inserted between the outside surface of seal q_2 , and the surface of the board i of SUS316 with which the surface was coated with tetrafluoroethylene, and the bolt j fastened it, and it was compressed by the predetermined pressure (S13). And the relation of the thickness to planar pressure was measured about seal q_2 produced from 8 kinds of sealing-compounds q_0 of (b) shown in Table 6 - (**). The result is shown in drawing 18. In this example, the planar pressure which acts on seal q_2 of (b) - (**) estimated the dependency of the hardness of seal q_2 at the time of height H of these seals changing.

[0089]From drawing 18, the thickness of a seal is decreasing as planar pressure increases each of seal q_2 of (b) shown in Table 6 - (**). It turns out that the percentage reduction of height H of seal q_2 [as opposed to the increase in planar pressure in a thing with said higher hardness] is small. Field (I) shown with shade and shadow shows the compressive load characteristics contained in said stack structure of a fuel cell, such as carbon paper typical as a diffusion zone, and carbon crossing, among drawing 18.

Seal q_2 which is (b), (**), (**), (**), and (**) which have the point of measurement within the limits of this field (I) means consistenting comparatively well with the compressive load characteristic of said diffusion zone. It can be said that seal q_2 has so larger than these results a rate of a planar pressure rise over a compression amount that said hardness is high.

[0090]And the range of the compressive load characteristics, such as carbon crossing typical as said diffusion

zone, and carbon paper, as shown in field (I) in drawing 18, (b) - if the compressive load characteristic of seal q_2 of (***) is compared and considered, to become easy to produce the following phenomena will be considered by the size relation of the planar pressure which acts on a diffusion zone, and the planar pressure which acts on seal q_2 .

[0091]The section of the cell C1 which changes from the electrolyte membrane M, the diffusion zone D and the separators 111 and 112, and this invention seal q_1 to (A) of drawing 19 and (B) respectively, and the important section of C2 is shown typically. When predetermined load is made to act on an up-and-down separator as the arrow in a figure shows, drawing 19 (A), The case where the planar pressure alpha which acts on this invention seal q_1 is larger than the planar pressure beta which acts on the diffusion zone D is shown, and drawing 19 (B),

When predetermined load is made to act on an up-and-down separator as the arrow in a figure shows, the planar pressure alpha which acts on this invention seal q_1 is equivalent to the planar pressure beta which acts on the diffusion zone D, or the case not more than it is shown.

[0092]As shown in drawing 19 (A), when the planar pressure alpha which acts on this invention seal q_1 is larger than the planar pressure beta which acts on the diffusion zone D, In order that the planar pressure alpha may act dominantly in the portion whose area which the separators 111 and 112 and this invention seal q_1 touch is comparatively narrow, It becomes what has a comparatively big pressure per unit area of these contacting parts, the end of the separators 111 and 112 is raised, and it is easy to curve in the shape where the central part curved to the inner direction relatively. Thus, if the curvature of the separators 111 and 112 occurs, it will become easy to generate breakage of the separator which considers variation in the thickness of the power generation element MEA contained in said stack structure as a reason. Therefore, the danger that breakage of the separators 111 and 112 will arise in this case is high.

[0093]On the other hand, as shown in drawing 19 (B), when the planar pressure alpha of this invention seal q_1 is equivalent to the planar pressure beta of the diffusion zone D or is less than it, In order that the planar pressure beta may act dominantly in the portion whose area which the separators 111 and 112 and the diffusion zone D touch is comparatively large, the pressure per unit area of these contacting parts will become comparatively small, and it will become very difficult to generate the curvature of the separators 111 and 112. Therefore, the

danger that breakage of the separators 111 and 112 will arise in this case is very low.

[0094] That is, the planar pressure α of this invention seal q_1 is equivalent to the planar pressure β of the diffusion zone D, or it is desirable that it is less than it. Therefore, in order to prevent the curvature of the separator which stops the heat setting nature of the seal contained in the stack structure of a fuel cell, and is contained in the stack structure and to avoid the danger of breakage of a separator, As for the hardness of said this invention seal q_1 , it is preferred that it is the not less than 30-degree range of 70 degrees or less based on durometer hardness test shoreA specified by JIS K 6253.

[0095]

[Effect of the Invention] This invention has the following outstanding effects as explained above.

(1) According to the invention concerning claim 1, it is possible to make almost uniform planar pressure at the time of laminating the separator and power generation element which constitute a fuel cell, and sealing nature high reservation and the seal of a uniform size can be formed. Therefore, the heat-hardened type fluid-sealant agent for polymer electrolyte fuel cells constituted by doing in this way becomes possible [forming a seal with high endurance also under the severe condition of an elevated temperature, highly humid, and strong acid].

[0096] (2) According to the invention concerning claim 2 and claim 3, the thing with little heat setting nature for which a seal with high endurance is formed very much becomes possible, without making it heat-harden under heat atmosphere which degrades the electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell.

[0097] (3) According to the invention concerning claim 4, after a separator, a power generation element, and separators have contacted, Since the initial height of a seal follows in footsteps of thickness of each power generation element when these are concluded, since a sealing compound is made to heat-harden, the seal stress difference by the thickness variation of a power generation element is suppressed very low. Therefore, it becomes possible to apply to the separator of various sorts.

[0098] (4) According to the invention concerning claim 5, if said heat-hardened type fluid-sealant agent uses a silicone series elastomer, a fluorinated elastomer, or an isobutylene system elastomer as a substrate, it will become possible to provide cheaply and easily.

[0099] (5) According to the invention concerning claim 6, the single cell for the polymer electrolyte fuel cells with which there is no degradation of the electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell, and the seal with dramatically high endurance was formed is provided. A seal stress difference is able to provide few

single cells to the variation in a seal gap. When laminating the single cell concerning this invention, there are few possibilities that a separator will be destroyed. since it has the seal which was able to balance heat setting nature and the tolerance over breakage by bending stress, endurance is markedly alike and increases.

[0100](6) without it makes it harden under heat atmosphere which degrades the electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell according to the invention concerning claim 7 -- a single cell -- a seal with dramatically high endurance -- productivity -- it becomes possible to form highly. When the single cell manufactured by doing in this way is laminated and a fuel cell is constituted, a possibility that the separator of a single cell will be destroyed becomes small.

[0101](7) According to the invention concerning claim 8, since there is no degradation of the electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell and the seal with dramatically high endurance is formed, the fuel cell which laminated such a single cell can be used, being stabilized for a long period of time.

[0102](8) Since it becomes possible to form a seal with dramatically high endurance in a single cell easily, without making it harden under heat atmosphere which degrades the electrolyte membrane which constitutes a polymer electrolyte fuel cell according to the invention concerning claim 9, The seal which abnormalities generated is exchanged for a seal with high endurance, and it becomes possible to reproduce as a fuel cell with high endurance.

[Translation done.]

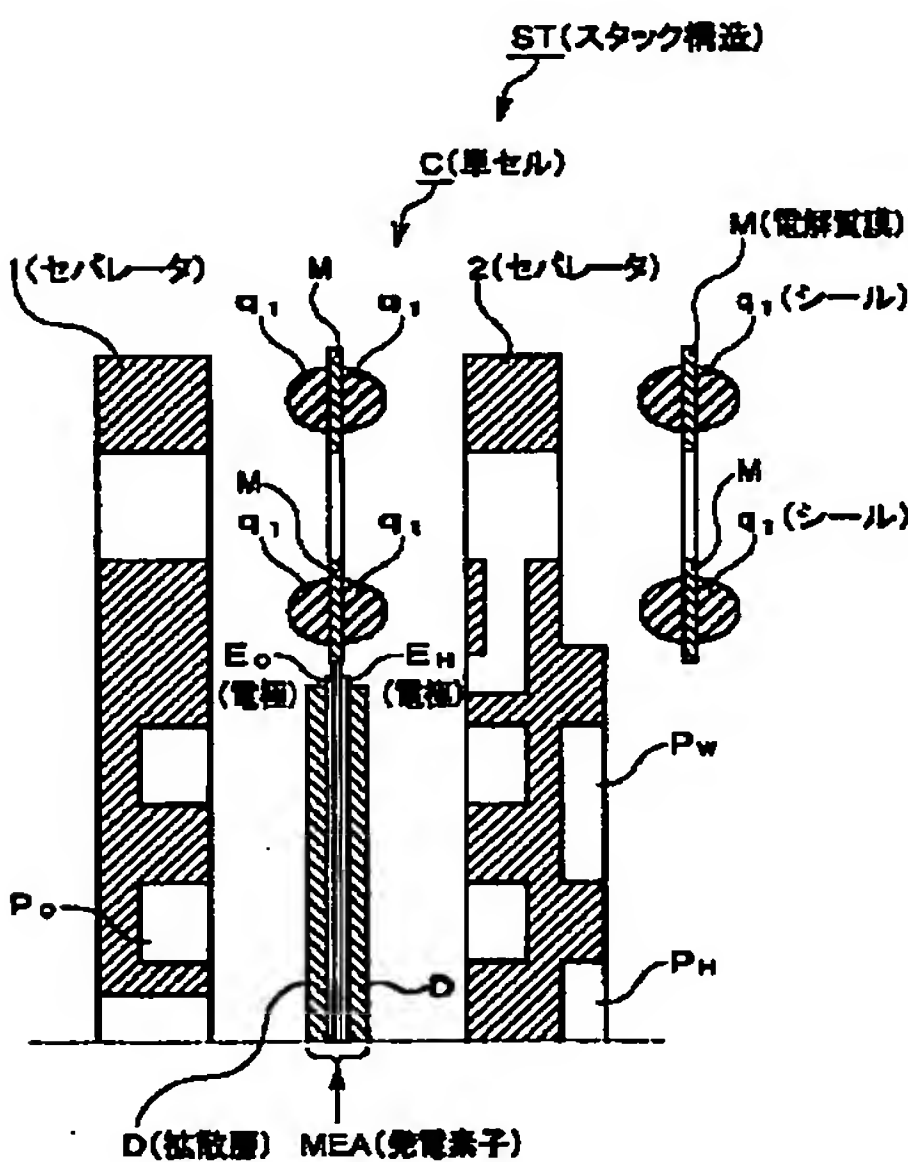
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

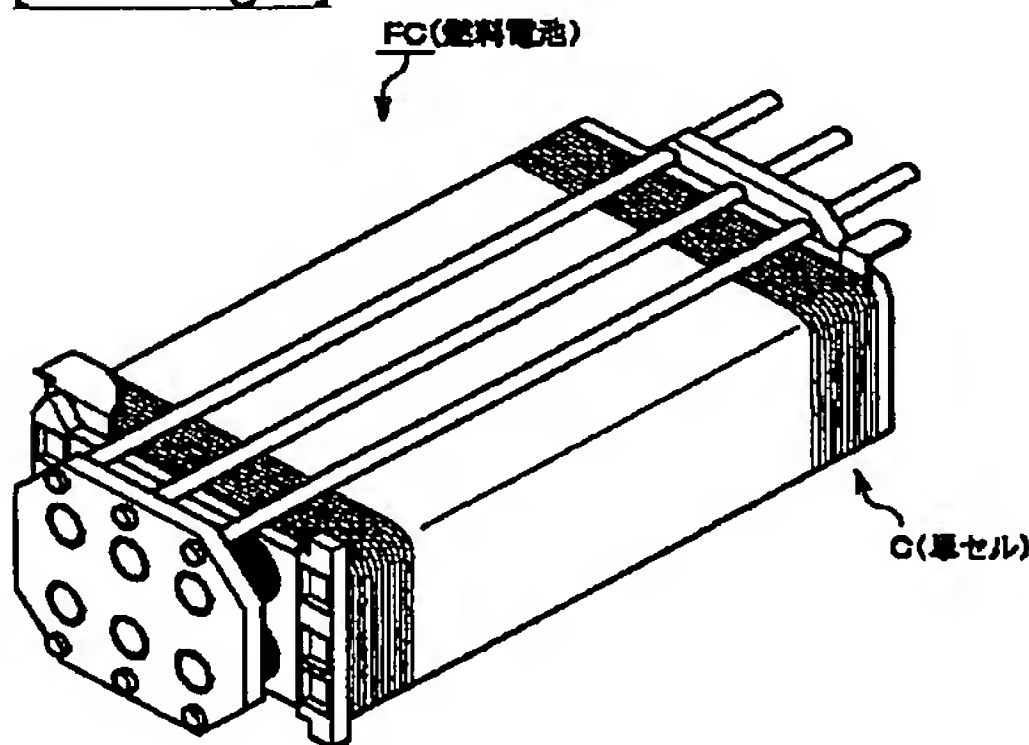
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

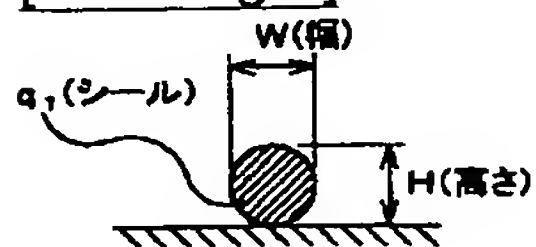
[Drawing 1]



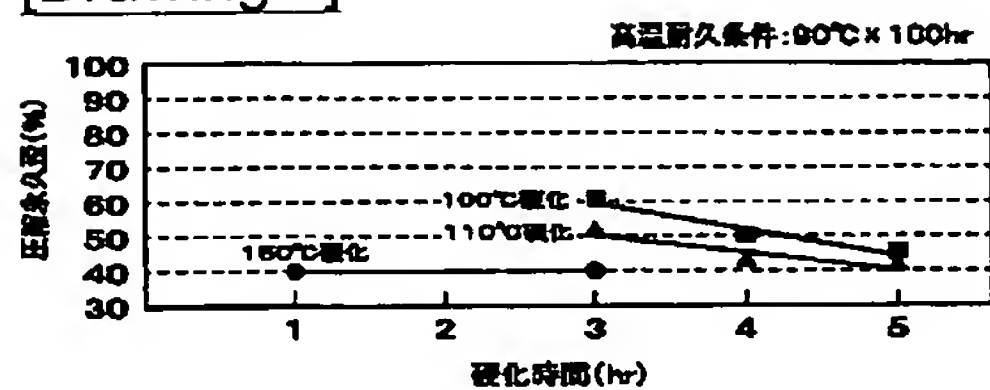
[Drawing 2]



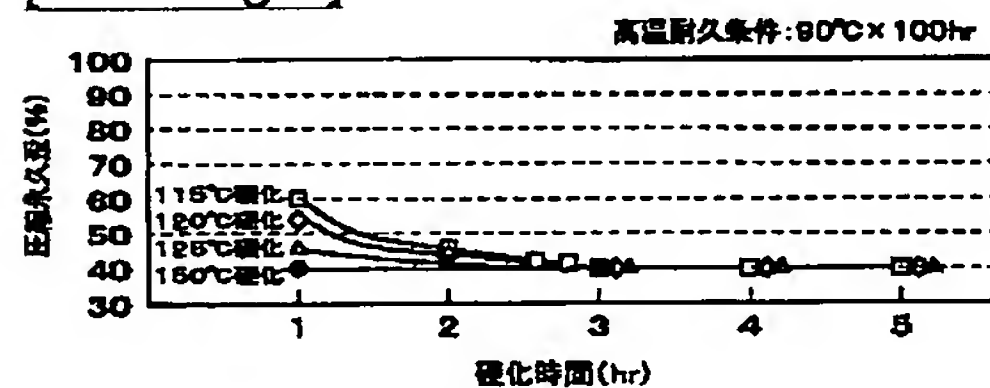
[Drawing 3]



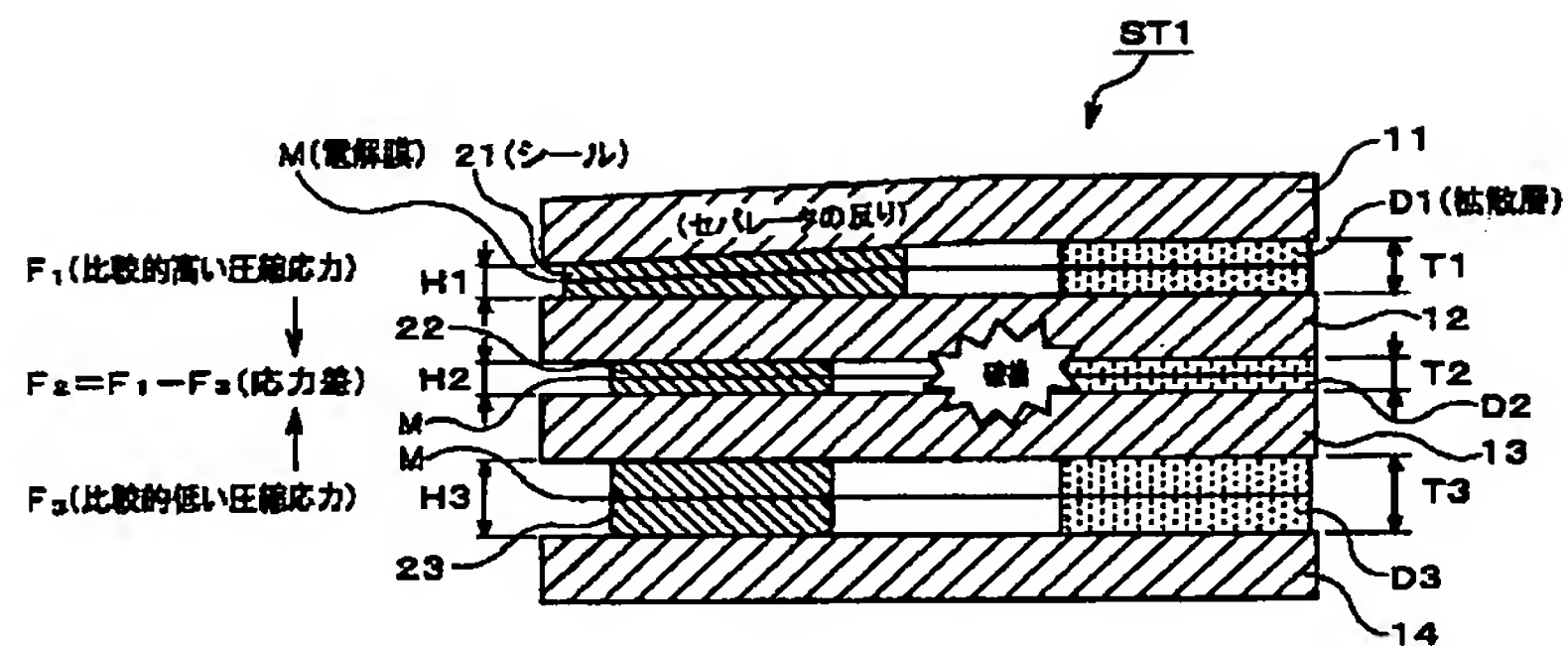
[Drawing 4]



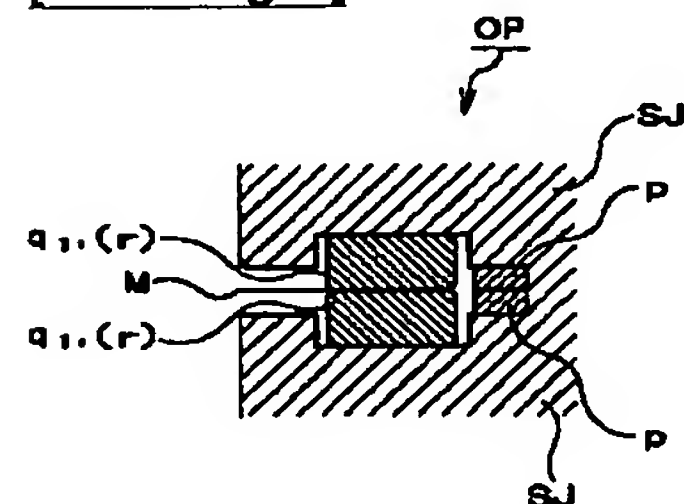
[Drawing 5]



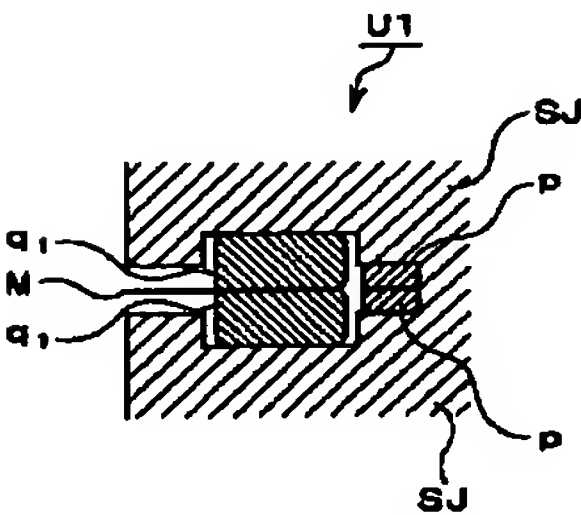
[Drawing 6]



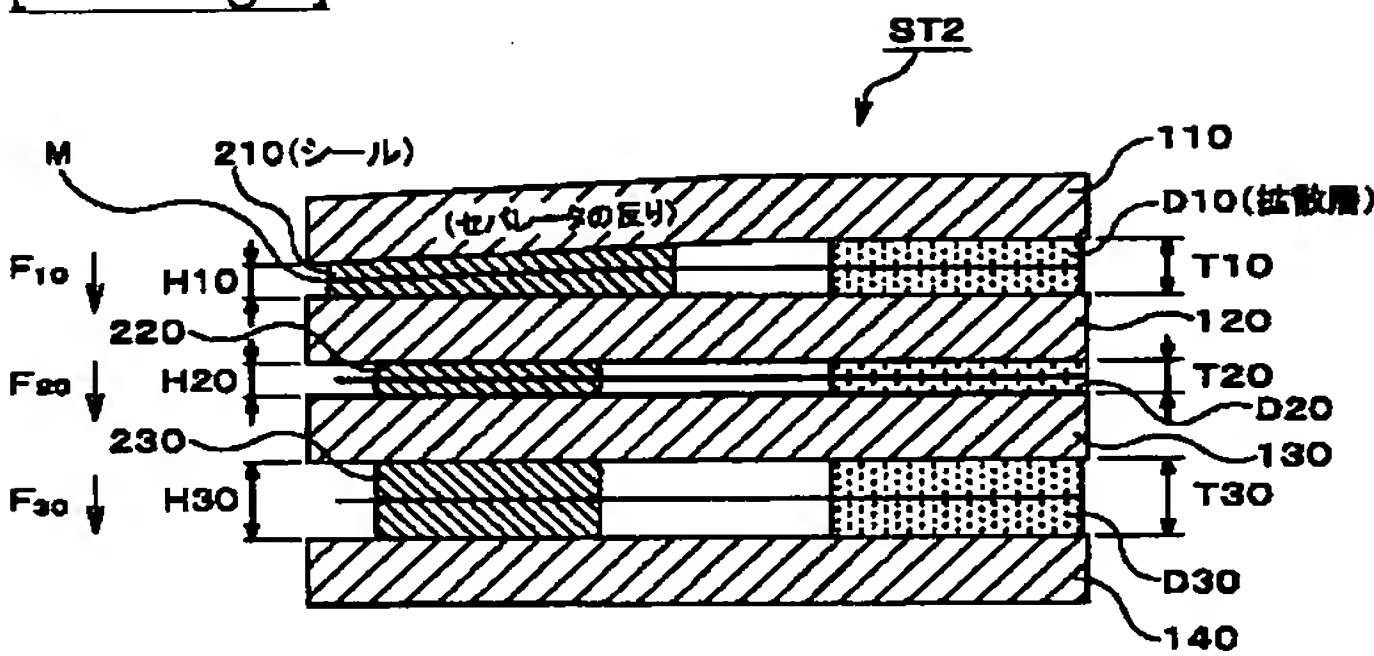
[Drawing 8]



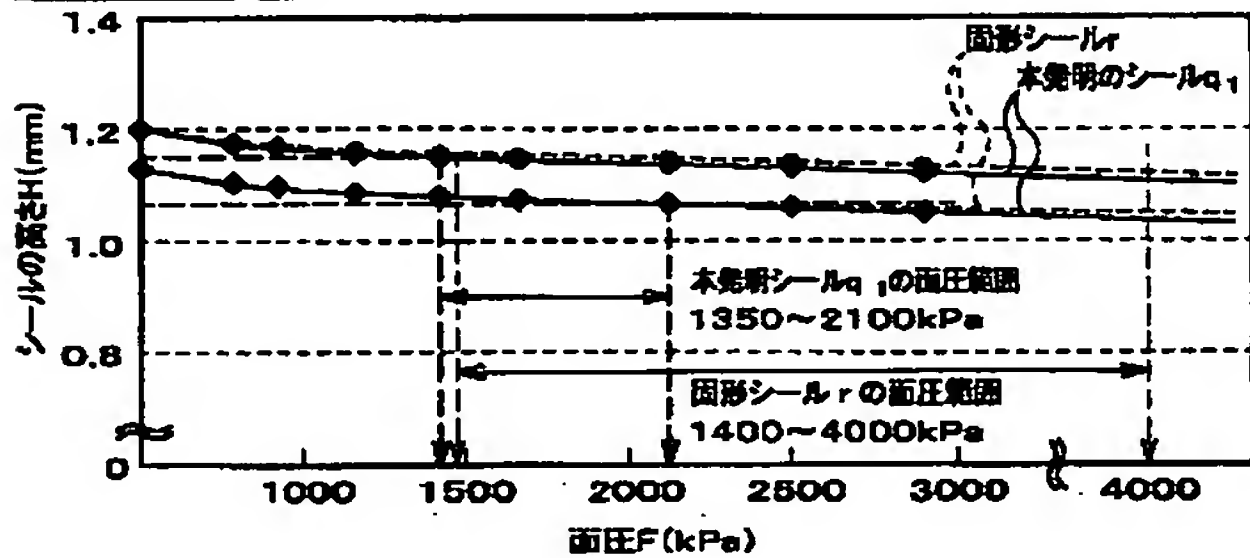
[Drawing 10]



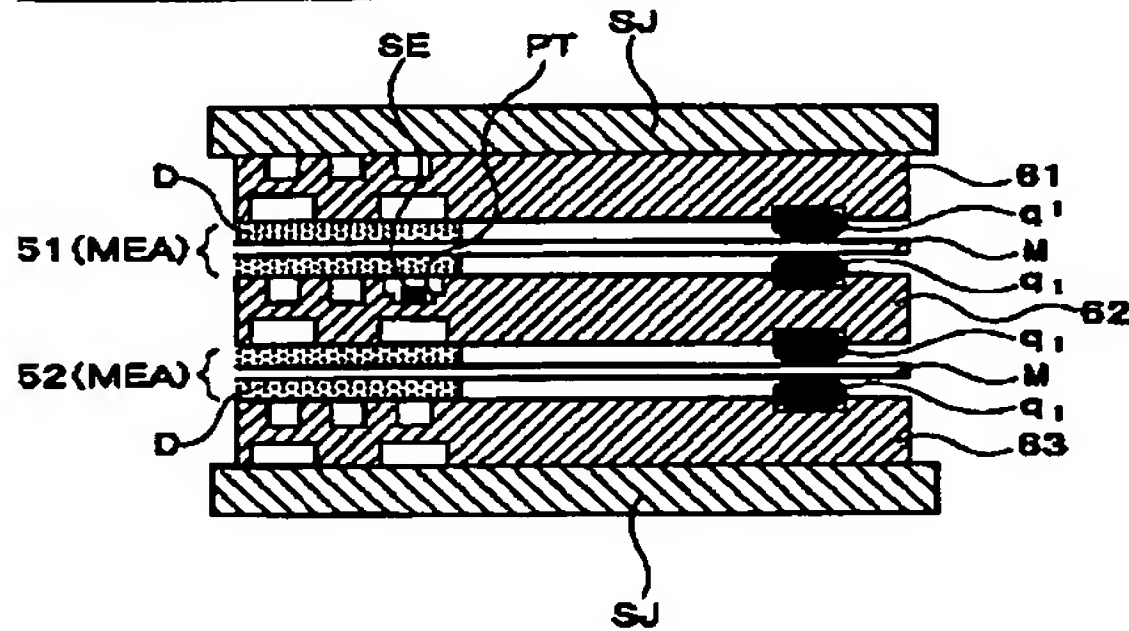
[Drawing 7]



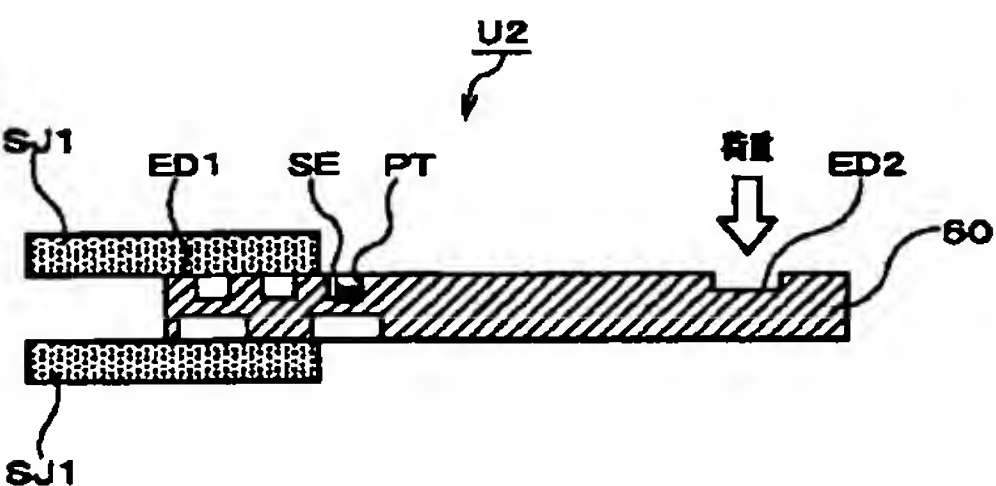
[Drawing 9]



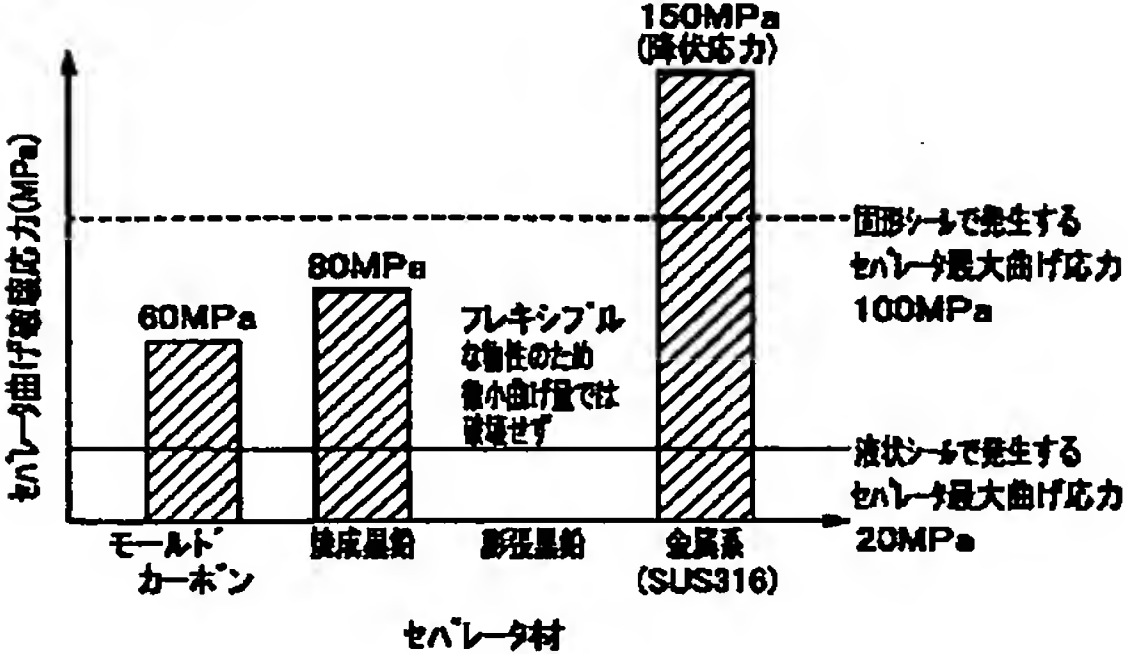
[Drawing 11]



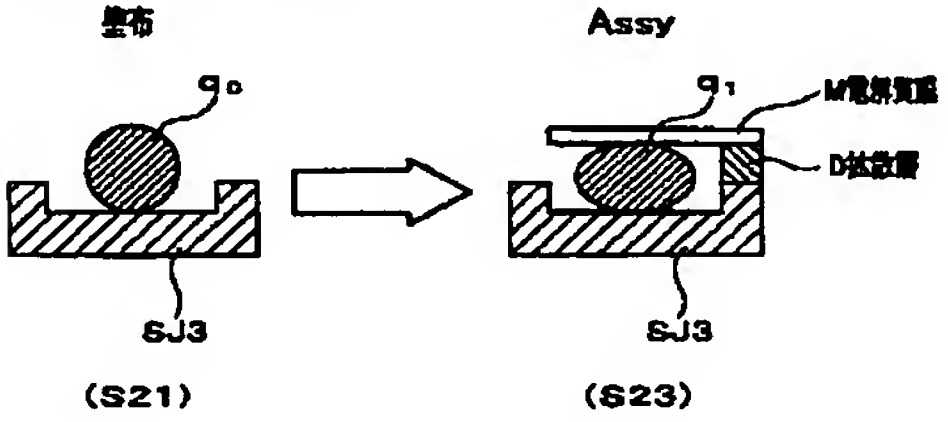
[Drawing 12]



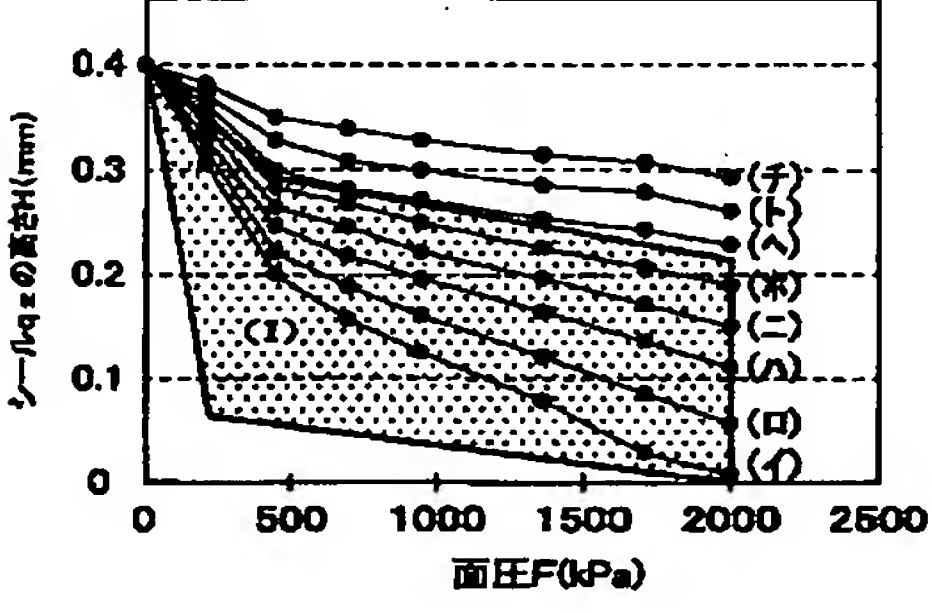
[Drawing 13]



[Drawing 14]

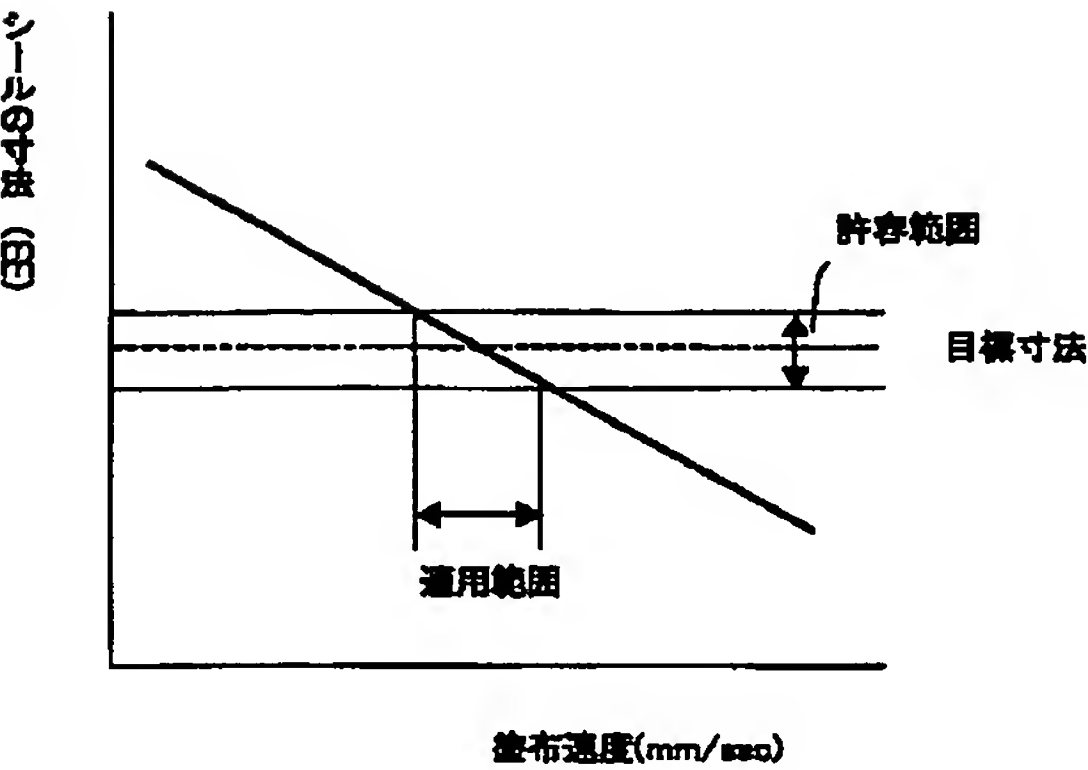


[Drawing 18]





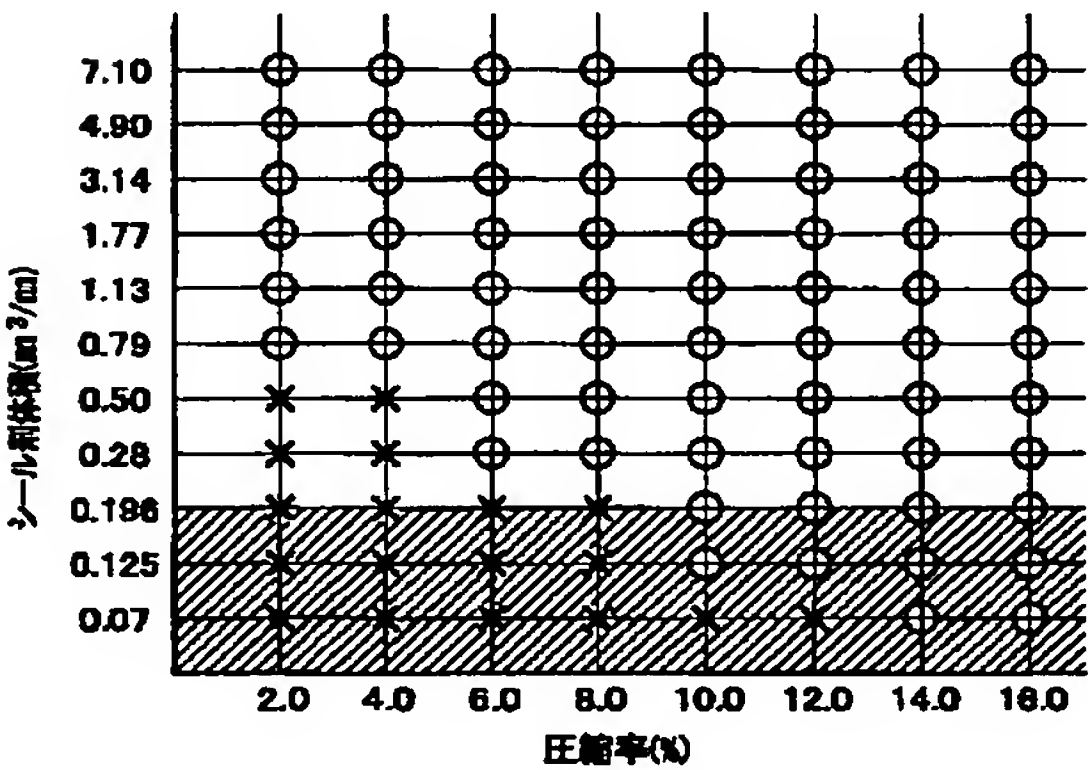
[Drawing 20]

本発明に係るシール剤の塗布速度と硬化後のシール寸法（高さまたは厚み）との関係

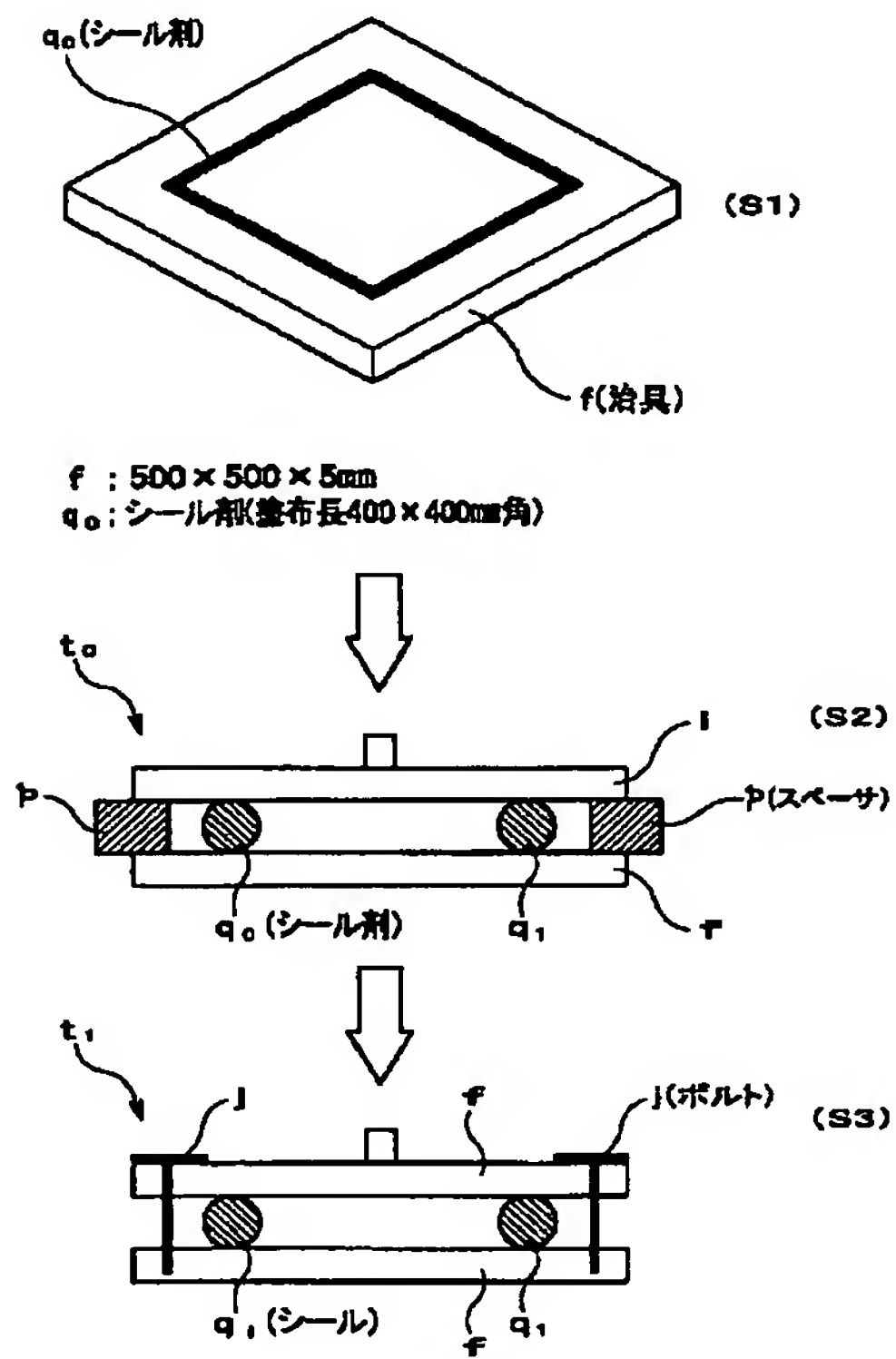


[Drawing 15]

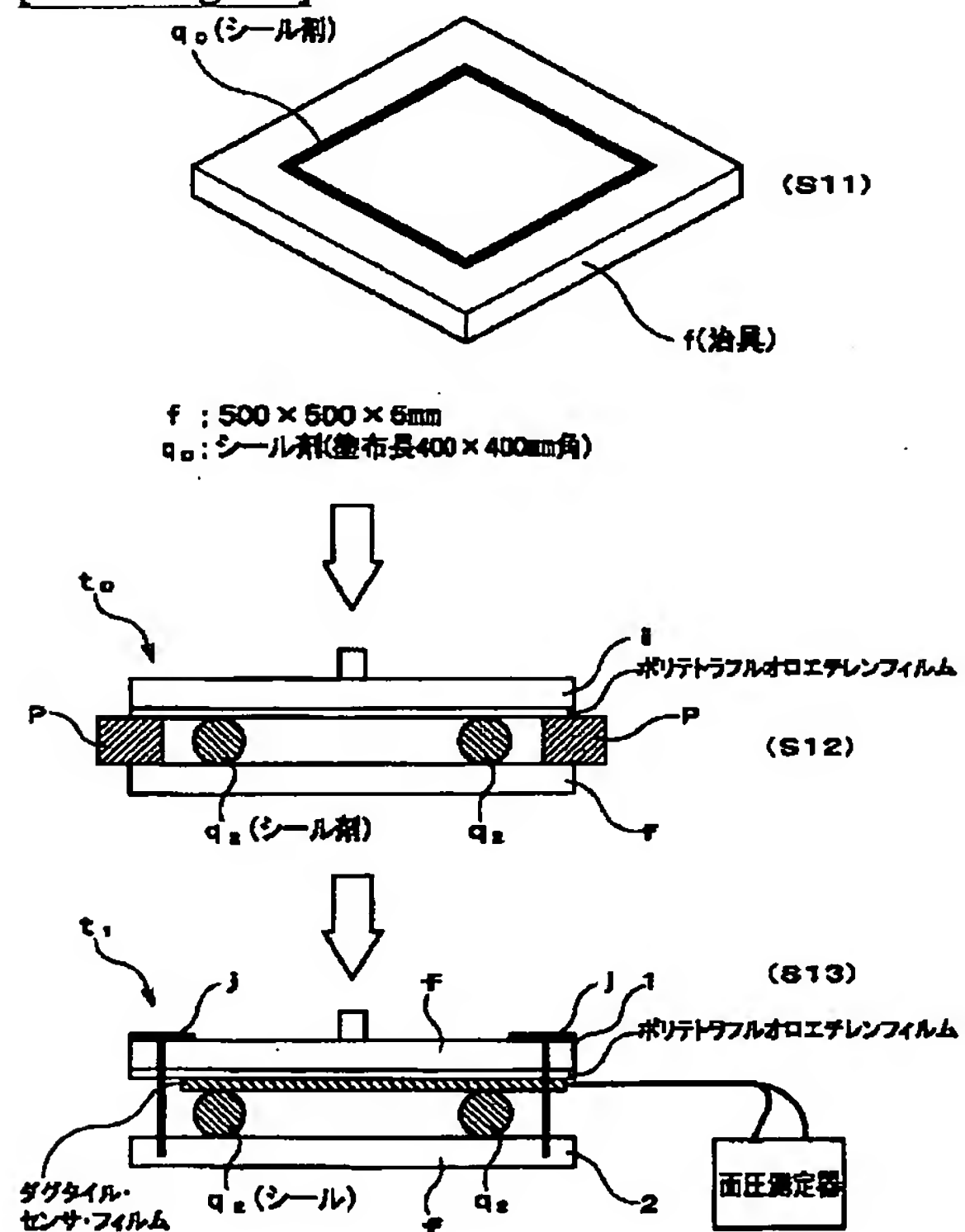
- 90°C×1000hr後に測定雰囲気90°C/室温/−40°CでHeガス200kPa確認したときガス漏れが0cc/minだった
- × 90°C×1000hr後に測定雰囲気90°C/室温/−40°CでHeガス200kPa確認したときガス漏れが0.5cc/minだった
-  塗布量が直径が0.5mm以下となるため、高粘度の液状シール剤を精度よく塗布するのが困難な領域
-  シール締め代が小さいため、耐久性でバラつきのでやすい領域



[Drawing 16]

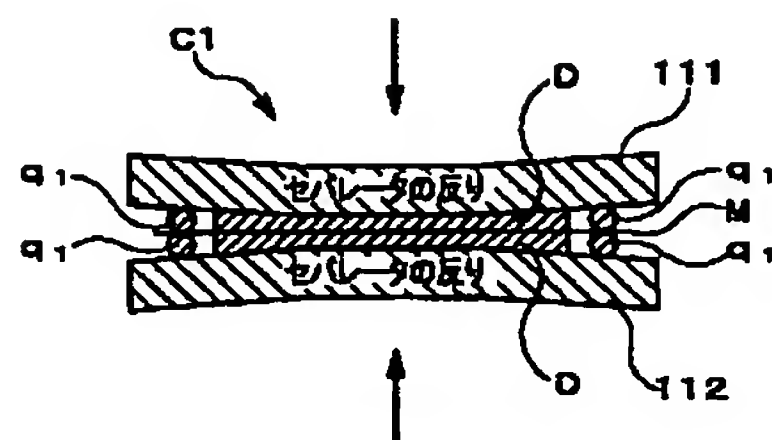


[Drawing 17]

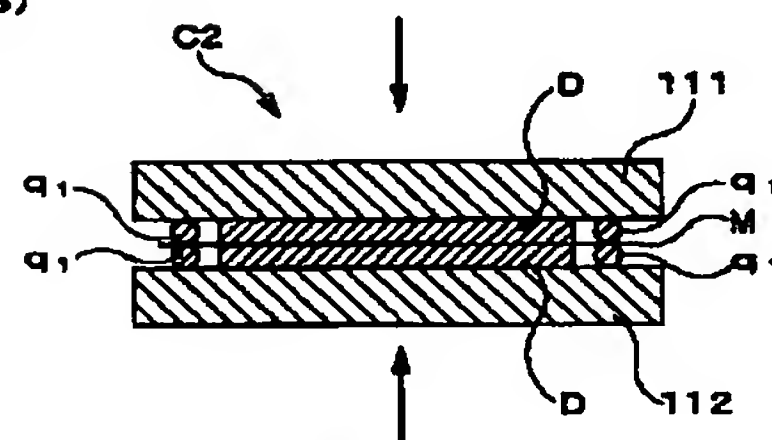


[Drawing 19]

(A)

シールの面圧 $\alpha >$ 被密封物の面圧 β

(B)

シールの面圧 $\alpha \leq$ 被密封物の面圧 β

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-357861
(P2001-357861A)

(43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	S 5 H 0 2 6
8/10		8/10	
// H 0 1 M 8/24		8/24	S

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-175054(P2000-175054)

(22) 出願日 平成12年6月12日 (2000. 6. 12)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 井ノ上 雅次郎

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72) 発明者 大谷 輝幸

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(74) 代理人 100064414

弁理士 磯野 道造

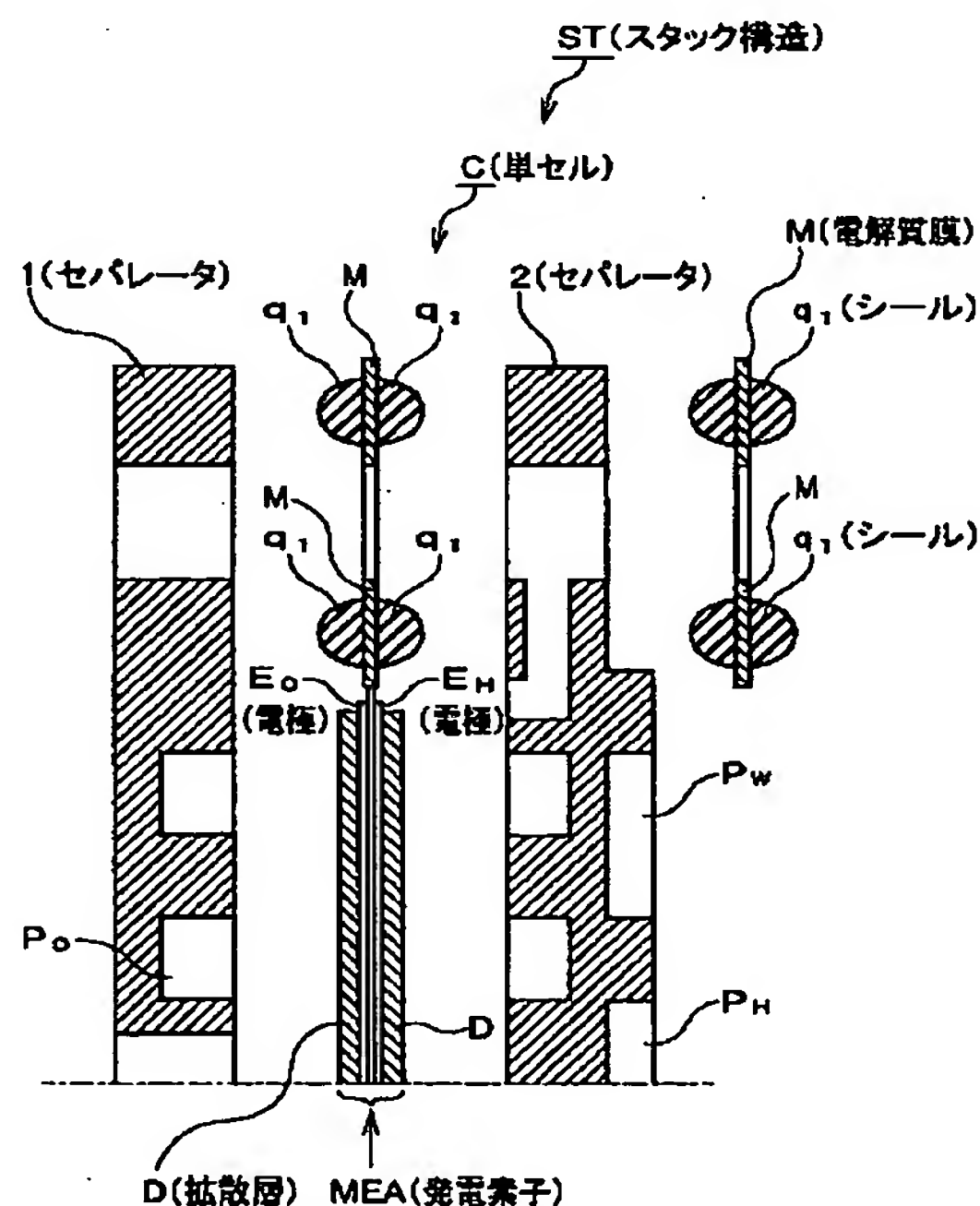
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤、前記シール剤によりシールが形成された単セルおよびその製造方法、固体高分子型燃料電池およびその再生方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的低温度で均一なシールを形成することが可能であり、かつ形成されたシールに燃料電池の雰囲気下で長期間の耐久性を有することが可能な液状のシール剤を開発する。

【解決手段】 セパレータ1、2と発電素子MEAとを積層して成る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤 q_1 において、塗布時の粘度が $1000 \sim 9000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする。これを、前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の粘度、塗布圧力および形成するシールの幅および高さに応じて予備設定された範囲の塗布速度で塗布し、そして $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ の温度範囲でかつ予備設定された処理時間で前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を硬化させてシールを形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セパレータと発電素子とを積層して成る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤において、塗布時の粘度が $1000 \sim 9000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする、固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤。

【請求項 2】 前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の硬化条件の温度範囲が $100 \sim 130^\circ\text{C}$ で、かつ、その温度管理範囲が前記温度範囲内における設定温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤。

【請求項 3】 前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の硬化条件の温度管理範囲が $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤。

【請求項 4】 前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の硬化後の硬度が、JIS K 6253 で規定されているデュロメータ硬さ試験 shore A で $30 \sim 70^\circ$ であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤。

【請求項 5】 前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤がシリコン系エラストマー、フッ素系エラストマーまたはイソブチレン系エラストマーを基材とすることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤。

【請求項 6】 セパレータと発電素子とを積層し、前記セパレータと前記発電素子との間をシールにより気密に封止して成る固体高分子型燃料電池用の単セルであって、前記セパレータと発電素子との間に請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を熱硬化して形成されたシールが施されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池用の単セル。

【請求項 7】 セパレータと発電素子とを積層し、前記セパレータと前記発電素子との間をシールにより気密に封止して成る固体高分子型燃料電池用の単セルの製造方法であって、以下の工程：前記セパレータと前記発電素子との間に請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を、前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の粘度、塗布圧力および形成するシールの幅および高さに応じて予備設定された範囲の塗布速度で塗布する工程、および、

$100 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲でかつ予備設定された処理時間で前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を硬化させる工程、を含むことを特徴とする、固体高分子型燃料電池用の単セルの製造方法。

【請求項 8】 請求項 6 に記載の単セルを複数積層して

構成したことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 9】 セパレータと発電素子とを積層して成る単セルを複数積層して構成した固体高分子型燃料電池において、前記セパレータと前記発電素子とを気密に封止するシールに異常が発生した際に前記シールを再生する固体高分子型燃料電池の再生方法であって、異常のあるシールを有する単セルを取り外す工程、異常のあるシールを除去する工程、

前記セパレータと前記発電素子との間に請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を、前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の粘度、塗布圧力および形成するシールの幅および高さに応じて予備設定された範囲の塗布速度で塗布する工程、および、

$100 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲でかつ予備設定された処理時間で前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を硬化させる工程、を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セパレータと発電素子とを積層して成る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤、前記シール剤を熱硬化して形成したシールを有する固体高分子型燃料電池の単セルおよび固体高分子型燃料電池およびこれらの製造方法並びに再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池システムは、水素を燃料ガスとして燃料電池の水素極側に供給するとともに、酸素を含有する酸化ガスを燃料電池の酸素極側に供給して発電を行う燃料電池を中核としたシステムである。この燃料電池システムは、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するものであり、高い発電効率を有することや有害物質の排出量が極めて少ないこと等から最近注目されている。

【0003】まず、燃料電池の構成について図 1 および図 2 を参照して説明を行う。図 1 および図 2 に示すように、燃料電池 FC は、セパレータ 1、2 と発電素子 MEA から構成された単セル C からなり、このような単セル C を、200 枚程度積層して構成されている。セパレータ 1、2 は、燃料ガス、酸化ガスおよび冷媒を分断するとともに、燃料ガスおよび酸化ガスの気体を発電素子 MEA 内部へ導く流路 P_H 、 P_O 、並びに冷却水を発電素子 MEA へ導いてこれを冷却するための流路 P_C を有している。一方、発電素子 MEA は、電解質膜 M を挟んで酸素極 E_O （カソード極）と水素極 E_H （アノード極）が設けられ、各々酸素極 E_O 側の拡散層 D と水素極 E_H 側の拡散層 D が設けられた構成となっている。

【0004】電解質膜 M としては固体高分子膜、例えばプロトン交換膜であるパーフロロカーボンスルホン酸膜

が一般に使われている。この電解質膜Mは、固体高分子中にプロトン交換基を多数持ち、飽和含水することにより常温で $20\Omega/\text{cm}$ プロトン以下の低い比抵抗を示し、プロトン導伝性電解質として機能する。このように固体高分子膜を用いることから、燃料電池FCは、固体高分子型燃料電池と呼ばれている。なお、酸素極E_oに含まれる触媒は酸素から酸素イオンを生成する触媒であり、水素極E_hに含まれる触媒は水素からプロトンを生成する触媒である。

【0005】また、酸素極E_oの外側には酸素極E_oに酸化剤ガスとしての供給空気を通流する酸素極側ガス流路P_oが設けられ、水素極E_hの外側に水素極E_hに燃料ガスとしての供給水素H₂を通流する水素極側ガス流路P_hが設けられている。酸素極側ガス流路P_oの入口および出口は図示しない空気供給装置に接続され、水素極側ガス流路P_hの入口および出口は図示しない水素供給装置に接続されている。

【0006】また、拡散層Dは、セパレータ1、2の表面の流路P_h、P_oと接触して設けられ、電子を電極E_hとセパレータ2との間で伝達させる機能および各々燃料ガスおよび酸化ガスを拡散させる機能を有しており、一般にカーボン繊維で形成されている。セパレータ1、2は、カーボン系の材料から形成されており、そして燃料ガス、酸化ガスおよび冷媒を分断する機能を有するとともに、前記流路P_h、P_oおよびP_cを持ち、そして電子伝達機能を有している。この燃料電池FCは、酸素極側ガス流路P_oに供給空気が通流され、水素極側ガス流路P_hに供給水素H₂が供給されると、水素極E_hで水素が触媒作用でイオン化してプロトンが生成し、生成したプロトンは、電解質膜M中を移動して酸素極E_oに到達する。そして、酸素極E_oに到達したプロトンは、触媒の存在下、供給空気の酸素から生成した酸素イオンと直ちに反応して水を生成する。生成した水および未使用の酸素を含む供給空気は、排出空気として燃料電池FCの酸素極側の出口から排出される（排出空気は多量の水分を含む）。また、水素極E_hでは水素がイオン化する際に電子e⁻が生成するが、この生成した電子e⁻は、モータなどの外部負荷を経由して酸素極E_oに達する構成となっている。

【0007】このような構成の燃料電池FCは、燃料ガス、酸化ガス、冷媒を各々独立した流路P_h、P_o、P_cを通じて各単セルCに供給するが、これらの各系を気密に仕切るためにシールq₁を施すシール技術が重要となってくる。シールq₁を施すシール部位は、燃料電池FCの構造により多少異なるが、例えば図1および図2に示した燃料電池の場合は、燃料ガス、加湿水および冷媒を各単セルCに供給するために燃料電池FCを貫通して設けた連通口の周囲部分、発電素子MEAの外周、セパレータ面を冷却するためにセパレータ面に沿って流す冷媒流路面の外周およびセパレータ1、2の表裏の外周等

が挙げられる。

【0008】このような部位を気密にシールするためのシール技術として、従来は、フッ素系やシリコン系等の有機ゴムから成るシート状あるいはOリング状、接着硬化型の液状硬化型材料等を用いて圧縮積層し、ゴムの反発力によりシールを施すシール技術、黒鉛やその他のセラミック系繊維状シート等を圧縮し、絞め殺しの状態でシールするシール技術およびかしめ等のメカニカルシールによるシール技術が用いられてきた。

【0009】ここで、例えば燃料電池FCを携帯する場合や自動車等に搭載する場合においては、燃料電池FCは、限られた寸法を要求され、特に燃料電池FCを構成する各単セルCの薄板化が要求されているので、発電素子MEAおよびセパレータ1、2をいかに薄くするかが重要なポイントとなっている。そのため、特にシールq₁が直接接触しているセパレータ1、2等は、主としてカーボン系の脆い材料で構成されているので、これを薄く構成すると、積層時等において破壊しやすくなる。そのため、このような比較的的小型化が要求される燃料電池FCにおいてシールq₁を施す場合には、有機ゴム等のやわらかく適度の反発力のあるシール材を用いてシールq₁を施しているのが現状である。また、最近になって、燃料電池の単セルCにシールq₁を施すシール剤が開発されている（WO99/53559参照）。この公報によると、所定の付加重合性オリゴマー、珪素原子と結合した水素原子を少なくとも2個以上有する硬化剤とヒドロシリル化反応触媒から構成されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来のシール技術を用いて燃料電池の単セルにシールを施す場合には以下のような問題点を有していた。

(1) 稼動中の燃料電池FC内の雰囲気は発電部等で高温状態、強酸状態となるだけでなく、冷却部では種々の冷媒が流れているので、シールはこれらの種々の過酷な雰囲気を仕切る耐久性が要求されるが、従来の接着剤を用いてシールを施しても（有機ゴムを介在させてあるいは接着剤によりシールを形成しても）長期間の耐久性を確保するのが困難であり、特に、シール剤によるシールの接着性だけではこれらの雰囲気に対して長時間の耐久性を確保するのが困難であった。そのため、単セルCの積層時の面圧をほぼ均一にしてシール性の確保とセパレータ1への応力差を低減して非破壊化を図ることが望まれている。

【0011】(2) セパレータ1、2と発電素子MEAを積層して構成された燃料電池FCにおいて、セパレータ1、2と発電素子MEAとの積層間に通常の熱硬化型接着剤を介在させて熱硬化によってシールを形成する場合、固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤、発電素子MEAおよびセパレータ1が同一加熱雰囲気下に曝されることとなるが、発電素子MEAの電解質膜M

は特に動粘度弾性係数が低下する温度が75～110℃と低いために、これを超えた温度に長時間曝されると電解質膜Mがクリープして機械的耐性が低下する。そのため、固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を熱硬化するにあたっては可能な限り低温でかつ短時間で熱硬化することが望まれている。最も一般に使用されている代表的なシール剤として、例えば高温・高湿・強酸の雰囲気下で使用できるフッ素樹脂系のシール剤が挙げられるが、このシール剤の硬化温度は約150℃以上である。これを前記WO99/53559に記載されているように単に正規の温度以下で硬化させるとシールの耐久性が低下してしまう。そこで、電解質膜Mを劣化させることなくかつ得られたシールq₁に十分な耐久性を付与することが可能なシール剤を開発するとともに単セルCに充分耐久性のあるシール剤を施す方法の開発が望まれている。

【0012】(3) セパレータ1と発電素子MEAを積層して構成された燃料電池FCにおいて、セパレータ1と発電素子MEAとの積層間にシールq₁を介在させた場合、発電素子MEAの厚さのバラツキによりシール間隙にバラツキが生じ、積層状態において各シール間隙のバラツキからセパレータ1、2とシールq₁とが接触する部分で応力差が発生する。この応力差に対して焼成黒鉛を切削加工したセパレータやカーボン粉に15～30%の樹脂を混合して成形したセパレータは、曲げ破壊応力が小さく破壊されやすいので、積層締結時にセパレータ1、2が破壊されやすい。このため、シール間隙のバラツキに対して応力差の発生しにくいシールを適用する方法の提供が望まれていた。

【0013】(4) 硬化後のシールq₁の硬さによって熱へたり性とシール応力(カーボン系セパレータに対する)が異なる。すなわち、比較的に硬度の低いシールq₁は、材料として架橋性が低いために熱に対してへたりやすいが圧縮量に対する反力の上昇度合いも小さいため単セルCの積層状態におけるシールq₁間での応力差は小さくできる。これに対して、比較的に硬度の高いシールq₁は、逆に熱へたり性を小さくすることができる反面、圧縮量に対する反力の上昇の度合いが高くなり単セルの積層状態におけるシール間での応力差が大きくなる。したがって、シール剤が硬化した後、これらの二律背反する性質のバランスのとれた硬さを有する固体高分子型燃料電池用のシール剤および係るシール剤を用いた燃料電池FCの製造方法を提供することが望まれている。

【0014】(5) さらに、シールq₁の劣化等の異常が発生し、単セルCからの気体の漏れが発生した場合に、直ちに燃料電池を再生する必要があるが、このような燃料電池の再生には著しい労力と時間を要していた。したがって、燃料電池の使用環境下において耐久性の高いシールq₁を施し、燃料電池を容易に再生する方法に

対する要求があった。

【0015】したがって、本発明の課題は、従来技術の欠点を解消し、比較的低温度で均一なシールを形成することが可能であり、かつ形成されたシールに燃料電池の雰囲気下で長期間の耐久性を維持することが可能な液状のシール剤を開発することである。本発明の別の課題は、このようなシール剤を用いて耐久性の高い燃料電池の単セルおよびその製造方法並びにこの単セルを積層して得られた燃料電池を提供することである。本発明のさらに別の課題は、燃料電池におけるシールの劣化等の異常が発生した際に、容易に燃料電池を再生することが可能な燃料電池の再生方法を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明に係る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤は、セパレータと発電素子とを積層して成る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤において、塗布時の粘度が1000～9000Pa・sであることを特徴としている(請求項1)。

【0017】このように構成すると、燃料電池を構成するセパレータと発電素子とを積層する際の面圧をほぼ均一にすることが可能であり、高いシール性の確保と均一な寸法のシールを形成することができる。そのため、このようにして構成された固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤は、高温・高湿・強酸の過酷な条件下でも耐久性の高いシールを形成することが可能となる。

【0018】本発明に係る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤において、前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の硬化条件の温度範囲が100～130℃で、かつ、その温度管理範囲が前記温度範囲内における設定温度±5℃であり(請求項2)、さらに好ましくは前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の硬化条件の温度管理範囲が120℃±5℃であることを特徴とするものである(請求項3)。このように構成すると、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜を劣化させるような熱雰囲気下で硬化させることなしに、熱へたり性が少なく、耐久性に優れたシールを形成することが可能となる。

【0019】本発明に係る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤において、前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の硬化後の硬度が、JIS K 6253で規定されているデュロメータ硬さ試験 shore Aで30～70°であることが好ましい(請求項4)。このように構成すると、セパレータと発電素子とセパレータ同士が接触した状態で、シール剤を熱硬化させるのでこれらを締結した場合にシールの初期高さが各発電素子の厚さに追従するため、発電素子の厚さバラツキによるシール応力差が極めて低く抑えられる。

【0020】本発明に係る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤において、前記固体高分子型燃料電池

用熱硬化型液状シール剤がシリコン系エラストマー、フッ素系エラストマーまたはイソブチレン系エラストマーを基材とするのが好ましい。(請求項5)シリコン系エラストマー、フッ素系エラストマーまたはイソブチレン系エラストマーは、従来熱硬化型のシール剤として一般に使用されてきたものであり、入手が容易である。本発明にあっては、このような材料を用いることによって、本発明に係る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を安価にかつ容易に提供することが可能となる。

【0021】また、前記課題を解決するための本発明の固体高分子型燃料電池用の単セルは、セパレータと発電素子とを積層し、前記セパレータと前記発電素子との間をシールにより気密に封止して成る固体高分子型燃料電池用の単セルであって、前記セパレータと発電素子との間に本発明に係る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を熱硬化して形成されたシールが施されていることを特徴としている(請求項6)。このように構成すると、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜の劣化がなく非常に耐久性の高いシールが形成された固体高分子型燃料電池用の単セルが提供される。また、シール間隙のバラツキに対してシール応力差が少ない単セルを提供することが可能である。また、本発明に係る単セルを積層する際に、セパレータが破壊される可能性が少ない。さらに、熱へたり性と曲げ応力による破損に対する耐性のバランスがとれたシールを有しているので、耐久性が格段に増加する。

【0022】さらに、前記課題を解決するための本発明の固体高分子型燃料電池用の単セルの製造方法は、セパレータと発電素子とを積層し、前記セパレータと前記発電素子との間をシールにより気密に封止して成る固体高分子型燃料電池用の単セルの製造方法であって、以下の工程：前記セパレータと前記発電素子との間に請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を、前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の粘度、塗布圧力および形成するシールの幅および高さに応じて予備設定された範囲の塗布速度で塗布する工程、および、100～130℃の温度範囲でかつ予備設定された処理時間で前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を硬化させる工程を含むことを特徴としている(請求項7)。

【0023】このように構成すると、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜を劣化させるような熱雰囲気下で硬化させることなしに、単セルに非常に耐久性の高いシールを生産性高く形成することが可能となる。また、このようにして製造された単セルを積層して燃料電池を構成する際に、単セルのセパレータが破壊される可能性が小さくなる。

【0024】また、前記課題を解決するための本発明に係る固体高分子型燃料電池は、前記単セルを複数積層し

て構成したことを特徴としている(請求項8)。このように構成すると、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜の劣化がなくかつ非常に耐久性の高いシールが形成された固体高分子型燃料電池が提供される。

【0025】また、前記課題を解決するための本発明の固体高分子型燃料電池の再生方法は、セパレータと発電素子とを積層して成る単セルを複数積層して構成した固体高分子型燃料電池において、前記セパレータと前記発電素子とを気密に封止するシールに異常が発生した際に前記シールを再生する固体高分子型燃料電池の再生方法であって、異常のあるシールを有する単セルを取り外す工程、異常のあるシールを除去する工程、前記セパレータと前記発電素子との間に前記本発明に係る固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を、前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤の粘度、塗布圧力および形成するシールの幅および高さに応じて予備設定された範囲の塗布速度で塗布する工程、および100～130℃の温度範囲でかつ予備設定された処理時間で前記固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤を硬化させる工程を含むことを特徴としている(請求項9)。

【0026】このように構成すると、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜を劣化させるような熱雰囲気下で硬化させることなしに、単セルに非常に耐久性の高いシールを容易に形成することが可能となるので、異常の発生したシールを耐久性の高いシールに交換し、耐久性の高い燃料電池として再生することが可能となる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を添付図面に従って説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。図1は、燃料電池を構成する単セルの概略を示す断面図であり、図2は、単セルを積層した燃料電池本体の斜視図である。図1および図2に示す通り、燃料電池FCは、セパレータ1、2と発電素子MEAから構成された単セルCからなり、このような単セルCを、200枚程度積層して構成されている。そして燃料電池FCは、燃料ガス、酸化ガス、冷媒を各々独立した流路P₁、P₂、P₃を通じて各単セルCに供給するためこれらの各系を気密に仕切るためにシールq₁が施されている。シールq₁は、燃料ガス、酸化ガスおよび冷媒を各単セルCに供給するために燃料電池FCを貫通して設けた連通口の周囲部分、発電素子MEAの外周、セパレータ面を冷却するためにセパレータ面に沿って流す冷媒流路面外周およびセパレータ1、2の表裏の外周等に設けられている。

【0028】このシールは、燃料電池FC内における発電部等での高温状態、強酸状態および冷却部での種々の冷媒が流れている過酷な雰囲気下で種々の気体を気密に仕切る耐久性が要求される。また、焼成カーボンを切削加工したセパレータやカーボン粉に15～30質量%の樹脂を混合して成形したモールドカーボン等の曲げ破壊

応力が小さく、したがって破壊しやすいセパレータから膨張黒鉛や金属ベースで作られた曲げ破壊しにくいセパレータまで対応可能なシール技術が要求されている。本発明の第一の形態は、このような過酷な雰囲気下で気体を耐久性よく仕切るシールを形成するための固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤（以下、「液状シール剤」と言う）に関する。

【0029】（液状シール剤）本発明に係る液状シール剤は、基材として、従来の燃料電池用液状シール材料に一般に使用されているシリコン系エラストマー、フッ素系エラストマーまたはイソブチレン系エラストマー（例えばポリイソブチレン系エラストマー）を含んでおり、塗布時の粘度（硬化前の粘度）が1000～9000 Pa・sである常温で液体の組成物であり、そして熱あるいは蒸気により硬化することを特徴とするものである。

【0030】（液状シール剤の粘度）本発明に係る液状シール剤は、この粘度範囲を達成可能であれば、その組成は従来公知の熱硬化型接着剤と同様の組成とすることができる。すなわち、本発明に係る液状シール剤の塗布時の粘度が1000 Pa・s未満であると、塗布後あるいは硬化後に形状が崩れやすく所望とする形状のシール q_1 を得ることができないので好ましくない。逆にこの粘度が9000 Pa・sを超えると、本発明に係る液状シール剤を塗布する際の吐出性が悪くなり、塗布速度を極めて低速にしないと所望の形状で塗布することが困難であり、生産性が著しく低下するので好ましくない。この粘度範囲は、後記の実施例1によるシール剤の塗布性の評価によって得られたものである。したがって、本発明に係るシール剤は、塗布後および硬化後に所望とする形状を維持できる範囲内である1000～9000 Pa・sの粘度を有することが必須である。

【0031】（液状シール剤の熱硬化条件）このような粘度範囲を有する本発明に係るシール剤は、特定の温度管理の下で熱硬化して、所定条件下で熱硬化することにより固体高分子型燃料電池におけるシール q_1 を形成するものである。すなわち、本発明に係るシール剤は、熱硬化により図1に示すシール q_1 を適用する箇所、すなわち加湿水および冷媒を各単セルCに供給するために燃料電池1を貫通して設けた連通口の周囲部分、発電素子MEAの外周、セパレータ面を冷却するためにセパレータ面に沿って流す冷媒流路面外周およびセパレータ1、2の表裏の外周等にシールが形成されるが、この際の熱硬化条件は、温度が100～130℃、好ましくは110℃～130℃、最も好ましくは120℃±5℃である。さらに、その温度管理範囲を前記熱硬化条件の温度範囲内で、設定温度±5℃とすると都合がよい。前記熱硬化条件の温度が100℃未満であると、所望とする高温耐久における十分な耐へたり性が得られず、逆に130℃を超えると電解質膜Mがクリープするので好ましく

ない。

【0032】すなわち、本発明に係る液状シール剤の硬化条件は、電解質膜Mのクリープを考慮すると硬化温度は可能な限り低温であることが好ましく、そして硬化時間については生産性を考慮して5時間以内であることが好ましい。なお、本発明に係る液状シール剤を、通常の接着剤として使用する場合には150℃で約1時間の硬化条件が一般的である。本発明においては、後記する実施例2に示すように、このような硬化条件における高温耐久試験におけるへたり量を測定して最適な硬化条件の設定を行った。その結果、110℃で4時間および5時間かけて各々本発明に係る液状シール剤を硬化させた場合に、150℃で1時間かけて硬化させた場合と同等のへたり量であることを実験的に見出した。次いで、115℃、120℃および125℃の5℃刻みの硬化温度で1時間、2時間、3時間、4時間および5時間かけて硬化を行ったところ115℃で3時間の硬化条件において150℃で1時間の硬化条件と同等のへたり量であることが判った。次いで、115℃で2.5時間および2.75時間の硬化条件で同等の試験を行ったところ、115℃で3時間の場合と比較して良好な結果を得ることができなかった。したがって、硬化するためのオープン温度のバラツキが±5℃であることから120℃±5℃の硬化温度で3時間の硬化条件が、シール q_1 のへたり量と電解質膜MEAのダメージを最小限にできる最適条件であると決定した。このような実験プロセスを経て、本発明の範囲内である異なる組成の液状シール剤の最適硬化条件についても、同様にして見出すことが可能である。

【0033】このようにして、本発明に係る液状シール剤を熱硬化することによって、セパレータ1、2と発電素子MEAとの間にシール q_1 を形成するが、発電素子MEAの厚さのバラツキのために一定寸法の固形シールを用いた従来技術においてはシール応力差が生じてセパレータ破壊の原因となっていたが、本発明に係る液状シール剤を熱硬化させて形成したシールは、液状のシール剤をシール間隙に塗布して積層した状態で、すなわちセパレータ1と発電素子MEAとセパレータ2とが互いに接触した状態で、液状シール剤を熱硬化させるので、これらを締結した場合にシール q_1 の初期高さが各発電素子MEAの厚さに追従するため、発電素子MEAの厚さバラツキによるシール応力差が極めて低く抑えられる。したがって、本発明に係る液状シール剤は、焼成カーボンを切削加工して作製されたセパレータやカーボン粉に15～30質量%の樹脂を混合して成形したモールドカーボン等の曲げ破壊応力が小さく、したがって破壊しやすいセパレータから膨張黒鉛や金属ベースで作られた曲げ破壊しにくいセパレータまで幅広い範囲で適用することができる（後記する実施例3参照）。

【0034】（液状シール剤の硬化後の硬度）本発明に

係る液状シール剤を前記の所定条件で硬化することによって所望のシール q_1 がセパレータ1、2と発電素子MEAとの間等の燃料電池FCの所定位置に形成されるが、その際のシール q_1 の硬度が、JIS K 6253で規定されているデュロメータ硬さ試験shore Aで30~70°の範囲であることが好ましい。すなわち、硬化後のシールの硬さは熱へたり性とカーボン系セパレータ1に対するシール応力に關与するものである。比較的硬度の低いシールは、架橋密度が小さいため熱に対してへたりやすいが、圧縮量に対する反力の上昇度合いが小さいためセパレータ1、2と発電素子MEAとの積層状態におけるシール間での応力差が小さくできる。これに対して、硬度が比較的の高いシールは、圧縮量に対する反力の上昇度合いが大きくなるが高い耐熱へたり性を示す。これらの特性を考慮して本発明における熱硬化後に形成されたシールの硬さを規定した。

【0035】デュロメータ硬さ試験shore Aで測定した硬度が30°以下であると、耐久性が不充分であるので好ましくなく、逆にデュロメータ硬さ試験shore Aで70°を超えるシールは同じ量を圧縮した拡散層材よりも面圧が大きいので好ましくない。すなわち、本発明に係る液状シール剤は、無荷重状態である硬化時点から荷重をかけていく際、面圧の発生位置が拡散層Dと同じ位置から発生するため、圧縮量に比例してシールと拡散層Dの面圧が各々上昇する。このとき、シール面圧>拡散層面圧の場合にはシール q_1 の分担荷重が高いため初期シール性は高いもののセパレータ1、2とシール q_1 とが接触する部分に荷重を受けることになる。その結果、発電素子MEA全面への均一な荷重印加が困難になり、特にシール q_1 に近い発電素子MEA端部では荷重がかかりにくくなる。一方、シール面圧 \leq 拡散層面圧の場合のシール q_1 の分担荷重割合が均一となるかあるいは拡散層Dの面圧の方が高くなるため、発電素子MEA全面に均一な荷重がかけられる。その結果、セパレータ1、2と発電素子MEAとの間の接触抵抗やガスの分散性が均一となり、発電性能が安定し、スタッキング時のセパレータ1、2の湾曲歪みを生じさせにくくなる。そのため、シールの硬度が70°以上のものは前記シールの面圧が前記拡散層の面圧より大きくなるため好ましくない。なお、熱硬化後のシールの硬度は、熱硬化型接着剤の分野に従来公知の各種添加剤、例えば架橋剤や架橋構造を形成する成分の分子構造を適宜に選択することによって達成することが可能である。

【0036】つぎに本発明の別の実施形態に係る固体高分子型燃料電池用の単セル・燃料電池の製造方法および燃料電池の再生方法について説明する。

(液状シール剤の塗布) まず、本発明の固体高分子型燃料電池FCを構成するセパレータ1、2と発電素子MEAのシールを施す所定箇所に本発明に係る液状シール剤を所定の塗布圧力でかつ所定の塗布速度で塗布を行う

(工程1)。この際の塗布圧力は、本発明に係る液状シール剤をセパレータ1、2と発電素子MEAとの間に塗布することが可能な圧力であれば特に限定されず、本発明に係る液状シール剤の粘度等を考慮して適宜決定されるが、一般には300~500kPaの範囲である。また、この際の塗布速度は、所定の粘度を有する本発明に係る液状シール剤を前記範囲内で塗布圧力を一定にした際に均一にシール剤を塗布することが可能な範囲を予備実験によりあらかじめ行って決定した速度である。

【0037】すなわち、後記する実施例1に示す通り、本発明に係る液状シール剤を所定の塗布圧力で塗布しても、塗布速度が所定範囲内でないと目的とする寸法を有するシールを形成することが不可能である。塗布圧力を一定とすると目的とする幅および目的とする厚み範囲内となる塗布速度領域が決定される。一般に縦軸にシールの寸法(幅または高さ)をとり、横軸に塗布速度をとると図20に示すようなグラフが得られる。この適正な塗布速度範囲を外れると、たとえ、本発明の範囲内の粘度を有する液状シール剤を用いても目的とするシールが形成されない(表2~4参照)。

【0038】(液状シール剤の硬化) 次いで、このようにして塗布された本発明に係るシール剤を前記の通りの硬化条件、すなわち100~130℃、好ましくは110℃~130℃、かつその温度管理範囲が前記温度範囲内における設定温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ で、最も好ましくは120℃ $\pm 5^\circ\text{C}$ で熱硬化することによって所望のシールを形成する(工程2)。このようにして、電解質膜Mを劣化させるような熱雰囲気下で硬化させることなしに、単セルCに非常に耐久性の高いシールを形成することが可能となる。また、このようにして製造された単セルCを積層して燃料電池を構成する際に、単セルCのセパレータが破壊される可能性が小さくなる。

【0039】(燃料電池の再生) なお、同様の方法を用いて、シール q_1 の疲弊等により異常が発生した燃料電池を再生することが可能である。すなわち、異常のあるシールを有する単セルを取り外して(工程1)、異常のあるシールを除去した後(工程2)、前記と同様の工程に本発明に係る液状シール剤を適用し(工程3)、そして所定条件下で本発明に係る液状シール剤を硬化して(工程4)セパレータ1、2と発電素子MEAとの間に耐久性の高いシール q_1 を施すことが可能となる。なお、この際のシールは、本発明に係る液状シール剤を硬化することによって形成されたシールであっても、既存のシールであってもよい。このようにして、電解質膜Mを劣化させるような熱雰囲気下で硬化させることなしに、単セルに非常に耐久性の高いシール q_1 を容易に形成することが可能となるので、異常の発生したシールを耐久性の高いシール q_1 に交換し、耐久性の高い燃料電池として再生することが可能となる。

【0040】

【実施例】つぎに、本発明を実施例および比較例に基づいて詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく限りにおいて適宜に変形することが可能である。なお、ここでは、本発明に係る液状シール剤を「本発明シール剤 q_0 」、この本発明シール剤 q_0 を塗布し、熱処理によって硬化させて形成したシールを「本発明シール q_1 」、また、比較例の液状シール剤を塗布し、熱処理によって硬化させて形成したシールを「比較シール q_1 」、そして、あらかじめ幅と高さが一定寸法に形成されたシールを「固形シール r 」と称する。

*

シール剤の構成とシール剤の塗布条件

項目	構成または条件
液状シール剤	熱硬化型のシリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリイソブチレン系樹脂を主成分とし、粘度が $300 \sim 12000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のもの。
塗布長さ	$200 \times 50 \times 3 \text{ mm}$ のアルミニウム板上に直線状に 150 mm の長さにわたって塗布。
塗布ノズル内径 ¹⁾	$\phi 0.6 \text{ mm}$
塗布速度	$1 \sim 10 \text{ mm/sec}$
塗布圧力	500 kPa
塗布装置	(株) ソニー製 TCD-200

1) 塗布ノズルの内径は、ここで用いた塗布装置における最小に設定することによって、最も吐出し難く、かつ、吐出されたシール剤の断面形状が変化し難い条件とした。

【0043】表1に示すように、長さ 200 mm 、幅 50 mm 、厚さ 3 mm の大きさを有するアルミニウム板から成るテストサンプル上に、内径 0.6 mm のノズルで、塗布速度 $1 \sim 10 \text{ mm/sec}$ 、塗布圧力 500 kPa 一定として、長さ 150 mm の直線状に前記各種液状シール剤を塗布した。塗布ノズルの内径の設定は、ここで用いた塗布装置における最小とすることによって、最も吐出し難く、かつ、吐出された液状シール剤の断面形状が変化し難い条件としたものである。なお、前記各種液状シール剤は、前記テストサンプルの表面をあらかじめ有機溶剤等で清浄化した後、塗布した。その後、所定条件にて熱処理を行って前記各種液状シール剤を硬化

* 【0041】【実施例1】

(液状シール剤の塗布性評価) まず、各種液状シール剤の塗布性について評価するために、液状のシール形成用薬剤として、シリコン系、フッ素系およびポリイソブチレン系の各エラストマーを主成分とし、 $300 \sim 12000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の粘度を有する熱硬化型の液状シール剤をアルミニウム板から成るテストサンプル上に塗布し、熱硬化後のシールの断面寸法を測定して評価した。表1に前記各種液状シール剤と塗布条件を示す。

【0042】

【表1】

させ、図3に示すような高さ H 、幅 W の断面を有する略円柱状の本発明シール q_1 を形成した。このように形成した本発明シール q_1 の目標寸法は、幅 W が $0.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ 、高さ H が $0.5 \pm 0.1 \text{ mm}$ である。そして、本発明シール q_1 の断面寸法評価、真上からの目視による形状評価を行い、これらの評価結果から前記各種液状シール剤の塗布性について総合的に評価した。表2、表3、表4に、各々前記各種液状シール剤の塗布性の評価結果について、本発明に係る実施例と比較例とを比較して示す。

【0044】

【表2】

シリコン系シーラントの評価結果

区分	No.	液状シーラントの粘度 (Pa・s)	塗布速度 (mm/sec)	硬化後の 寸法評価 ¹⁾	目視 評価 ²⁾	総合 評価 ³⁾
実施例	1	1070	6	○	○	○
	2	1210	5	○	○	○
	3	2600	4	○	○	○
	4	4750	3	○	○	○
	5	6600	2	○	○	○
	6	8300	1	○	○	○
	7	9000	1	○	○	○
比較例	8	550	10	× ₁	△	×
	9	960	10	× ₁	△	×
	10	960	8	× ₁	△	×
	11	1070	8	× ₂	○	×
	12	1210	6	× ₂	○	×
	13	2600	5	× ₂	○	×
	14	4750	4	× ₂	○	×
	15	6600	3	× ₂	○	×
	16	8300	2	× ₂	○	×
	17	9200	1	× ₂	×	×
	18	10400	1	× ₂	×	×
	19	11600	1	× ₂	×	×

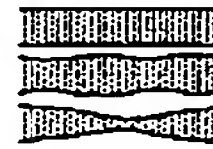
1) 寸法評価の○は幅Wが $\phi 0.6 \pm 0.1$ mmかつ高さHが $\phi 0.5 \pm 0.1$ mmを満たすものであり、×₁は幅Wが $\phi 0.7$ mm超かつ高さHが0.4mm未満のものであり、×₂は幅Wが $\phi 0.5$ mm未満かつ高さHが0.4mm未満のものである。

2) 目視評価の○、△、×はそれぞれ以下のような形状の観察結果を示し、○は良好、△は概ね良好、×は不良を表す。

○：ほぼ狙いとする寸法に形成されたもの。

△：幅方向に垂れた状態に形成されたもの。

×：一部が収縮した状態に形成されたもの。



3) 総合評価の○は合格、×は不合格を表す。

【0045】

* * 【表3】

フッ素系シーラントの評価結果

区分	No.	液状シーラントの粘度 (Pa・s)	塗布速度 (mm/sec)	硬化後の 寸法評価 ¹⁾	目視 評価 ²⁾	総合 評価 ³⁾
実施例	20	1000	8	○	○	○
	21	1100	8	○	○	○
	22	2000	8	○	○	○
	23	4000	8	○	○	○
	24	6500	6	○	○	○
	25	8000	6	○	○	○
	26	9000	5	○	○	○
比較例	27	650	8	× ₁	△	×
	28	970	8	× ₁	△	×
	29	1100	8	× ₂	○	×
	30	2000	6	× ₂	○	×
	31	2000	4	× ₁	○	×
	32	4000	4	× ₂	○	×
	33	6500	3	× ₂	○	×
	34	8000	2	× ₂	○	×
	35	9500	1	× ₂	×	×
	36	10000	1	× ₂	×	×

1) 寸法評価の○は幅Wが $\phi 0.6 \pm 0.1$ mmかつ高さHが $\phi 0.5 \pm 0.1$ mmを満たすものであり、×₁は幅Wが $\phi 0.7$ mm超かつ高さHが0.4mm未満のものであり、×₂は幅Wが $\phi 0.5$ mm未満かつ高さHが0.4mm未満のものである。

2) 目視評価の○、△、×はそれぞれ以下のような形状の観察結果を示し、○は良好、△は概ね良好、×は不良を表す。

○：ほぼ狙いとする寸法に形成されたもの。

△：幅方向に垂れた状態に形成されたもの。

×：一部が収縮した状態に形成されたもの。



3) 総合評価の○は合格、×は不合格を表す。

【0046】

【表4】

ポリイソブチレン系シール剤の評価結果

区分	No.	液状シール剤の粘度 (Pa・s)	塗布速度 (mm/sec)	硬化後の 寸法評価 ¹⁾	目視 評価 ²⁾	総合 評価 ³⁾
実施例	37	1000	9	○	○	○
	38	1500	8	○	○	○
	39	3500	8	○	○	○
	40	5500	8	○	○	○
	41	8500	6	○	○	○
	42	9000	4	○	○	○
	43	500	9	× ₁	△	×
比較例	44	700	8	× ₁	△	×
	45	900	8	× ₁	△	×
	46	10000	1	× ₂	×	×
	47	12000	1	× ₂	×	×

1) 寸法評価の○は幅Wが $\phi 0.6 \pm 0.1$ mmかつ高さHが $\phi 0.5 \pm 0.1$ mmを満たすものであり、×₁は幅Wが $\phi 0.7$ mm超かつ高さHが0.4mm未満のものであり、×₂は幅Wが $\phi 0.5$ mm未満かつ高さHが0.4mm未満のものである。

2) 目視評価の○、△、×はそれぞれ以下のような形状の観察結果を示し、○は良好、△は概ね良好、×は不良を表す。

○：ほぼ狙いとする寸法に形成されたもの。

△：幅方向に垂れた状態に形成されたもの。

×：一部が収縮した状態に形成されたもの。

3) 総合評価の○は合格、×は不合格を表す。



【0047】表2、表3、表4に示すように、シリコン系、フッ素系およびポリイソブチレン系の液状シール剤のうち本発明で規定した範囲外の粘度を有する比較例の液状シール剤 (No. 8～10、27、28、35、36、43～47) においては、熱硬化後の断面寸法が、前記目標寸法の 0.6 ± 0.1 mmの範囲を外れており不良となっている。

【0048】また、本発明で規定した範囲内の粘度を有するが、塗布速度が適切に設定されていない比較シールq₁ (比較例No. 11～16、29～34) においては、硬化後の断面寸法が前記目標寸法から外れているものの、目視評価は○ (合格) で良好となっている。したがって、塗布速度を適切な範囲に合わせることで、所望の形状と前記目標断面寸法を備える本発明シールq₁を形成することが可能であると推定される。

【0049】一方、本発明で規定した範囲内の粘度を有し、かつ塗布速度を適切な範囲に合わせた本発明シールq₁ (No. 1～7、20～26、37～42) においては、硬化後の断面寸法が前記目標寸法で、かつ目視評価も○ (良好) となって、総合評価が○ (合格) となっていることが分かる。これらの結果から、本発明で規定した粘度範囲を有する本発明シール剤q₀を、所定の塗布条件で塗布することによって満足のいくシールが形成

【0050】【実施例2】

(本発明シールq₁の物理的耐久性の熱硬化温度依存性) つぎに、各種条件にて作製した本発明シールq₁の物理的劣化促進テストを行った。すなわち、硬化温度と硬化時間に水準を設けて前記実施例1と同様の方法で本発明シール剤q₀から作製した本発明シールq₁に対して、加熱温度90℃、加熱時間100時間の条件で、本発明シールq₁の圧縮量の初期値が25%となるような一定の荷重をかけて物理的状態の劣化を促進させ、その

後、圧縮永久歪 (%) を測定した。ここで、圧縮永久歪 (%) は、前記テスト前の本発明シールq₁の高さH₀に対する前記テスト前のシール高さH₀と前記テスト後のシール高さH₁との差の割合として、 $[(H_0 - H_1) / H_0] \times 100$ の式から算出したものである。図4に前記各種液状シール剤を用いて得られた結果の1つを示す。

【0051】図4は、硬化温度を100℃、110℃および150℃の3水準とし、硬化時間を1、3時間の2水準 (硬化温度が150℃のとき)、並びに、3、4および5時間の3水準 (硬化温度が100℃、または110℃のとき) として作製した本発明シールq₁について前記物理的劣化促進テストを施し、各々の圧縮永久歪 (%) を測定した。その結果を図4に示す。図4から、圧縮永久歪 (%) は硬化温度と硬化時間に依存して変化しており、硬化温度が高いほど、また硬化時間が長いほど圧縮永久歪 (%) が小さくなっていることが分かる。これは、硬化温度が高いほど、また硬化時間が長いほど本発明シール剤q₀の化学反応がより進行して本発明シール剤q₀の硬化が一層促進されるため、作製された本発明シールq₁の架橋密度が大きくなって、前記物理的劣化促進テストによる圧縮永久歪 (%) が小さくなるものと考えられる。また図4より、硬化温度が150℃のときには、硬化時間が1時間と3時間で、圧縮永久歪 (%) が同等となっており、このことから硬化温度が150℃、硬化時間が1時間程度で本発明シールq₁の架橋密度がほぼ飽和状態になっていると考えられる。さらに、前記硬化温度は、前記各種液状シール剤の化学的劣化を抑える観点からみると、150℃以下である。したがって、前記硬化温度は150℃以下であることが好ましい。

【0052】前記結果と本発明シールq₁の化学的劣化を抑制する観点からのみ判断すれば、硬化温度を150

℃、硬化時間を 1 時間として本発明シール剤 q_0 を硬化させることによって、圧縮永久歪をより低くして物理的耐久性に優れた本発明シール q_1 を作製することができると考えられるが、燃料電池の構成部材である電解質膜に対する熱的影響をより低く抑える見地から、前記硬化温度の上限値をさらに適切化することが要求される。

【0053】図 5 は、前記各種液状シール剤の硬化温度の水準をさらに細かく設定して作製した本発明シール q_1 を用いて同様にして物理的劣化促進テストの結果を行った。その結果を図 5 に示す。図 5 から、図 4 に示す結果と同様に、圧縮永久歪 (%) は硬化温度と硬化時間に依存して変化し、温度が高いほど、あるいは硬化時間が長いほど圧縮永久歪 (%) は小さくなっていることが分かる。

【0054】本発明者等は、別途、本発明シール q_1 の長期間物理的耐久性保持および電解質膜への熱的影響について検討を行った。その結果、前記硬化温度は 100℃よりも低くなると前記各種液状シール剤の反応速度が低下して架橋密度が顕著に小さくなるため、このような硬化温度で作製された本発明シール q_1 では物理的劣化が生じやすくなることが判明した。すなわち、前記硬化温度は 100℃以上であることが望ましい。また、本発明シール q_1 が設けられる電解質膜は 130℃よりも高い温度で、許容以上のダメージを受けやすくなるため、前記硬化温度は 130℃以下とする必要がある。なお、本発明シール q_1 の圧縮永久歪 (%) は 45～60%程度であれば充分であることが明らかとなっている。以上の結果より、本発明シール q_1 は、本発明シール剤 q_0 を 115±15℃で硬化させて形成させることが好ましいことが分かった。

【0055】〔実施例 3〕

(拡散層 D の厚さのバラツキの緩和によるセパレータの破損の抑制) 図 1 に示すような、セパレータ 1、2 と、拡散層 D と、発電素子 MEA と、電解質膜 M 等と、を積層して成るスタック構造 ST を含む燃料電池 FC において、セパレータ 1、2 と電解質膜 M との間に本発明シール q_1 を介在させる場合、拡散層 D の厚さのバラツキによって、セパレータ 1 とセパレータ 2 との間隙にバラツキ (以下、「間隙バラツキ」と言う) が生じ、セパレータ 1 とセパレータ 2 との間に形成される本発明シール q_1 、 q_1 、 q_1 、 q_1 に応力が発生する。この応力を緩和するために、本発明シール q_1 は、前記間隙と本発明シール q_1 の締め代とを合わせた高さを有することが必要となる。しかしながら、前記間隙バラツキが過大になるとスタック構造 ST を締結する際に、スタック構造 ST に含まれる各セパレータに設けられた本発明シール q_1 の間の面圧差は顕著なものとなる。

【0056】このような間隙バラツキによって生ずる本発明シール q_1 間の面圧差は、本発明シール q_1 が設けられているセパレータ 1、2 等に曲げ応力を発生させる。

そして、例えば、焼成黒鉛を切削加工して形成したセパレータや、カーボン粉に 15～30% の樹脂を混合して成形したモールド・カーボン・セパレータ等 (以下、「カーボン・セパレータ」と言う) の曲げ破壊応力が比較的小さな部材では、スタック構造 ST を締結する際に、前記曲げ応力によって曲げ破壊を生じやすい。このようなカーボン・セパレータを使用する場合に、カーボン・セパレータの曲げ破壊を生じさせるメカニズムを模式的に表した図を図 6 および図 7 に示す。

【0057】図 6 は、図 1 に示すスタック構造 ST の主要部を示したもので、カーボン・セパレータ 11、12、13、14 と、電解質膜 M、M、M と、拡散層 D1、D2、D3 と、シール 21、22、23 とから成るスタック構造 ST を示す。図 6 で、拡散層 D1、D2、D3 の厚さ T1、T2、T3 ($T3 > T1 > T2$ とする) のバラツキに応じてシール 21、22、23 の高さ H1、H2、H3 にもバラツキが生じている。カーボン・セパレータ 11、12、13、14 には材料の特性および熱等の履歴によって固有の内部応力が存在し、カーボン・セパレータ 11、12、13、14 間の前記内部応力または熱的に増幅された前記内部応力の力関係によってカーボン・セパレータ 11、12、13、14 のうちの少なくとも 1 つに反りが発生する場合がある。

【0058】図 6 に示すように、カーボン・セパレータ 11 に反りが発生した場合を考える。この反りによってまず、カーボン・セパレータ 11 と接触しているシール 21 に比較的高い圧縮応力 F_1 が作用する。そして、この圧縮応力 F_1 はシール 21 からカーボン・セパレータ 12、シール 22、セパレータ 13、シール 23、およびセパレータ 14、…へと順次伝播していく。このとき、比較的大きな高さ H3 を有するシール 23 では比較的小さな圧縮応力 F_3 が発生する。このような状況においては、シール 21 とシール 23 とで挟まれたシール 22 に対して F_1 と F_3 との差から成る応力差 ($F_1 - F_3 = F_2$) が作用し、この応力差 F_2 がカーボン・セパレータ 12 または 13 の曲げ破壊応力を超えるとカーボン・セパレータ 12 または 13 の破損が生じることとなる。特に、シールとして幅と高さが一定寸法の固形シールを用いる場合には、拡散層 D1、D2、D3 の厚さ T1、T2、T3 ($T3 > T1 > T2$) のバラツキによって生じるシール 21、22、23 の間の面圧差を緩和することができないため、このようなメカニズムによって生じるセパレータの破損が生じやすい。

【0059】それに対して、シール 21、22、23 に本発明に係る本発明シール q_1 を用いると拡散層 D1、D2、D3 の厚さ T1、T2、T3 ($T3 > T1 > T2$) のバラツキによって生じるシール 21、22、23 の間の面圧差を十分に緩和することができて、セパレータ 12、13 の破損を抑止することが可能となる。すなわち、本発明シール剤 q_0 をカーボン・セパレータ 1

1、12、13、14の所定位置に塗布し、カーボン・セパレータ11、12、13、14と拡散層Dとが接触した状態でこの本発明シール剤 q_0 を熱硬化させて本発明シール q_1 を形成した後、カーボン・セパレータ11、12、13、14を締結すると、シール21、22、23に適度な締め代が発生し、シール21、22、23の高さが拡散層D1、D2、D3の厚さに適切に追随するものとなる。したがって、前記したようにセパレータ11の反りによってシール21に比較的高い圧縮応力 F_1 が作用し、シール23に比較的低い圧縮応力 F_3 が作用し、圧縮応力 F_1 と圧縮応力 F_3 との応力差 F_2 がシール22に作用する場合でも、応力差 F_2 の大きさを十分に低く抑えることが可能となってカーボン・セパレータ12または13の破損を十分に抑止することが可能となる。

【0060】一方、図7は、図6に示すカーボン・セパレータ11、12、13、14の代わりに、膨張黒鉛や金属をベースとし、比較的高い曲げ破壊応力を備えるセパレータ（以下、「金属セパレータ」と言う）110、120、130、140を備え、また、シールとして幅と高さが一定寸法の固形シール210、220、230を備えるスタック構造ST2の主要部を示す。

【0061】図7は、拡散層D10、D20、D30の厚さ T_{10} 、 T_{20} 、 T_{30} （ $T_{30} > T_{10} > T_{20}$ とする）のバラツキに対応してシール210、220、230の高さ H_{10} 、 H_{20} 、 H_{30} にもバラツキが生じている状態を示す（ $H_{30} > H_{10} > H_{20}$ ）。そして、金属セパレータ110、120、130、140が有する固有の内部応力、またはこの固有の内部応力が熱的に増幅された内部応力の力関係によって金属セパレータの反りが発生する場合について考える。シール210、220、230の高さのバラツキ（ $H_{30} > H_{10} > H_{20}$ ）によって、シール210に比較的高い圧縮応力 F_{10} が作用し、そしてシール230に比較的低い圧縮応力 F_{30} が作用し、その結果として圧縮応力 F_{10} と圧縮応力 F_{30} との応力差 F_{20} がシール220に作用しても、金属セパレータ110、120、130、140は比較的高い曲げ破壊応力を備えているため、金属セパレータ120または130の破損は生じ難いと考えられる。

【0062】つぎに本発明者等は、曲げ破壊応力が比較的小さく破壊されやすい材質から成るセパレータおよび厚さバラツキの比較的大きな拡散層を有する発電素子MEAの両方を含む前記スタック構造に本発明シール剤 q_0 を適用するにあたって、前記セパレータの曲げ破壊応

力および発電素子MEAの厚さバラツキの大きさ（最大厚さと最小厚さとの差：以下、単に「レンジ」と言う）に対し、前記セパレータに破壊を生じさせず、かつ所期の性能を十分に発揮させることができる本発明シール q_1 の設計指針について検討した。

【0063】まず、曲げ破壊応力が80MPa以下である比較的破壊されやすいセパレータと、厚さのレンジが ± 0.075 mmであり厚さバラツキが比較的大きい発電素子MEAと、を含むスタック構造に適用可能な本発明シール剤 q_0 の検討を行った。図8に示すようなシールの面圧測定装置OPを用い、発電素子MEAの厚さのバラツキに対して各種液状シール剤を使用したときの面圧の測定を行った。また、比較例として、固形シール部材を使用したときの面圧の測定も行った。

【0064】図8は、面圧測定装置OPの主要部を示し、本発明シール剤 q_0 を直接塗布して硬化させた本発明シール q_1 を有する電解質膜M、または、あらかじめ一定寸法の固形状に形成された固形シールrを付着させた電解質膜Mを、SUS製の治具SJで挟み、本発明シール q_1 および固形シールr各々に作用する面圧を測定するものである。また、前記スタック構造に含まれる発電素子MEAの厚さのバラツキの影響を調べるために、本発明シール q_1 を有する電解質膜M、固形シールrを付着させた電解質膜M各々の厚さと拡散層の厚さとの和に相当する厚さを有するスペーサpを本発明シール q_1 を有する電解質膜M、固形シールrを付着させた電解質膜Mの各々の両面に1枚ずつ計2枚を貼り付けて前記スタック構造の間隙バラツキを適宜に設定することができるようになっている。そして、前記本発明シール q_1 を有する電解質膜M、固形シールrを付着させた電解質膜Mを前記SUS製の治具SJに装着した後、前記2枚のスペーサpを取り外し、引き続いて前記本発明シール q_1 を有する電解質膜Mおよび固形シールrを付着させた電解質膜Mの各々と、本発明シール q_1 または固形シールrとの間に面圧センサ（図示省略）を介在させて前記SUS製の治具SJに所定の力を加えて本発明シール q_1 または固形シールrを圧縮し、片方の側の本発明シール q_1 および固形シールrの各々の圧縮量に対する面圧を測定した。そして、片側の拡散層の圧縮量が0.05mmとなるような面圧Fを作用させて比較した。なお、ここで用いた本発明シール q_1 と固形シールr、並びに発電素子MEAの構成を表5に示す。

【0065】

【表5】

本発明シール q_1 および固形シール r の構成

	シール q_1	固形シール r
本発明シール剤 q_0	液状の熱硬化型フッ素系樹脂 (硬化物の硬度 50°)	← (あらかじめ一定の寸法に硬化させたもの)
シールの寸法	幅 (mm): 3.46, 3.69 高さ (mm): 1.2, 1.125 塗布径 (mm): 2.3 (シール溝に中心に塗布した。)	幅 (mm): 3.5 高さ (mm): 1.2 (シール溝に中心に装着した。)
シール溝の寸法 ¹⁾	深さ (mm): 0.5 長さ (mm) 420 幅 (mm): 5	
発電素子MEAの寸法 ²⁾	厚さ (mm): 1.45, 1.3 (片方の側の拡散層の厚さ (mm): 0.700, 0.625) 平面寸法 (mm): 100×100角 (拡散層: カーボン・ペーパー)	

1) シールの断面積: 4.15~4.2mm²

2) (電解膜+拡散層相当の厚さのスペーサ 2枚)

【0066】表5に示すように、本発明シール剤 q_0 としてフッ素系樹脂から成る熱硬化型のものを使用した。なお、この本発明シール剤 q_0 を熱硬化させて得られる硬化物の高度は50°である。そして、この本発明シール剤 q_0 を幅が3.46mmと、3.69mmの2水準、高さが1.2mmと、1.125mmの2水準で、塗布径を2.3mmとして前記SUS製の治具に設けられた、深さ0.5mm、長さ420mm、幅5mmのシール溝PTに塗布後、これに発電素子MEAを直接積層した。そして、電解質膜と本発明シール剤 q_0 とが密着した後、120℃で熱硬化処理を行って本発明シール q_1 を形成し測定を行った。なお、用いた発電素子MEAの寸法は、厚さが1.3mmと、1.45mmの2水準、平面寸法が100×100mm角である。この発電素子MEAの両面に、厚さが0.625mmと、0.700mmの2水準であるカーボン・ペーパーを拡散層として貼り付けて測定した。

【0067】一方、固形シール r は、前記フッ素系樹脂からなる本発明シール剤 q_0 をあらかじめアルミニウム基板上に一定寸法に塗布し、120℃で熱処理を行って熱硬化させた後、その基板上から離型して形成した。そして、このようにして形成した固形シール r をSUS製の治具SJに装着し、これに発電素子MEAを積層させて測定を行った。

【0068】図9は、このようにして測定した本発明シール q_1 と固形シール r の各々に作用させた面圧Fと、種々の面圧Fが前記各シールに作用したときのシールの高さHとの関係を示すグラフである。すなわち、図9は、本発明シール剤 q_0 から形成した本発明シール q_1 と、固形シール r の各々について、セパレータ間の間隙のレンジが0.075mmとなる場合を仮定して、最大厚さ1.20mm (以下、単に「最大厚さ」と言う) を有する拡散層Dおよび最小厚さ1.125mm (以下、単に「最小厚さ」と言う) を有する拡散層Dを用い、この最大厚さと最小厚さをシールの全高さの初期値としてSUS製の治具SJを介して面圧F (kPa) を連続的に作用させることによって、片側の拡散層Dの圧

縮量が0.05mmとなるときの面圧F₀ (kPa) を測定したものである。

【0069】図9を参照すると、本発明シール q_1 、および固形シール r ともに、初期値が最大値1.20mm、または最小値1.125mmから、面圧Fが増加するにつれてシールの全高さHが次第に減少している。さらに、本発明シール q_1 の場合、拡散層Dを最大厚さに設定して測定したものでは、面圧Fが1350kPaでシールの全高さHが1.15mm、すなわち、その圧縮量は1.2mm-1.15mm=0.05mmとなり、拡散層Dを最小厚さに設定して測定したものでは、面圧Fが2100kPaでシールの全高さHが1.075mm、すなわち、その圧縮量は1.125mm-1.075mm=0.05mmとなっていることが分かる。

【0070】この結果より、本発明シール剤 q_0 を発電素子MEAに含まれる電解質膜Mに塗布し、その上にセパレータを積層させて成る本発明シール q_1 では、発電素子MEAの厚さのバラツキに対する、拡散層Dの圧縮量0.05mmにおける面圧差の範囲は、1350kPa以上2100kPa以下となることが分かる。

【0071】一方、固形シール r では、拡散層Dを最大厚さに設定して測定したもので、面圧Fが1400kPaでシールの全高さHが1.15mm、すなわち、その圧縮量が0.05mmとなり、拡散層Dを最小厚さに設定して測定したもので、面圧Fが4000kPaでシールの全高さHが1.075mm、すなわち、その圧縮量が0.05mmとなっていることが分かる。この結果より、固形シール r では、発電素子MEAの厚さのバラツキに対する、拡散層Dの圧縮量0.05mmにおける面圧の範囲は、1400kPa以上4000kPa以下となることが示される。

【0072】以上の結果をまとめると、本発明シール q_1 は、この本発明シール剤 q_0 にあらかじめ熱処理を施し一定寸法に硬化させた固形シール r に比べ、発電素子MEAの厚さのバラツキの大きさに対応する面圧の範囲が小さいことが分かる。このことから、本発明シール q_1 は固形シール r に比べて拡散層Dの厚さのバラツキ、ひ

いては発電素子MEAの厚さのバラツキに十分に追従して変形することができるため、そのバラツキを十分に緩和することが可能となる。

【0073】 [実施例4]

(本発明シールの適用によるセパレータの曲げ破壊抑制の実証テスト) つぎに、図10に示すセパレータ最大曲げ応力測定装置U1を用いて、表5に示すような本発明シールq₁および固形状シールrを適用した各種の曲げ破壊応力を有するセパレータに対する曲げ破壊テストを行った。

【0074】セパレータ最大曲げ応力測定装置U1は、図11に示すように、所定の厚さを有する発電素子MEA51、52と、拡散層Dと、セパレータ61、62、63とが積層され、さらに、発電素子MEA51とセパレータ61、62との間、および発電素子MEA52とセパレータ62、63との間に本発明シールq₁が介在して成るスタック構造を、SUS製の治具SJにて所定の応力で挟み込むとともに、セパレータ62の所定位置に設けられた溝PTにひずみセンサSEが備えられ、溝PT(図11参照)におけるひずみ量σを測定することができるよう構成されている。

【0075】一方、セパレータ61、62、63の曲げ破壊応力は、図12に示すようなセパレータ曲げ破壊応力測定装置U2にて実測した。この曲げ破壊応力測定装置U1は、図12に示すように、セパレータ60の所定位置に設けられた溝PTにひずみセンサSEを備え、セパレータ60の一方の端部ED1を固定用治具SJ1で固定し、他方の端部ED2に荷重を作用させて、ひずみセンサSEによって計測されたひずみ量と荷重との関係、いわゆる「応力-ひずみ曲線」から曲げ破壊応力を同定するものである。

【0076】このようにして行った本発明シールq₁および固形状シールrを適用した各種の曲げ破壊応力を有するセパレータに対する曲げ破壊テストの結果を図13に示す。図13は、横軸にセパレータ材の種類を示し、縦軸にセパレータの曲げ破壊応力(MPa)を示す。また、図13中、実線は、セパレータ最大曲げ応力測定装置U1で測定した種々の発電素子MEAの厚さのバラツキ範囲(1.125mm~1.20mm)における本発明シールq₁で発生するセパレータの最大曲げ応力を示し、破線は、セパレータ最大曲げ応力測定装置U1で測定した前記種々のMEAの厚さのバラツキ範囲における固形状シールrで発生するセパレータの最大曲げ応力を示すものである。発電素子MEAの厚さのバラツキ範囲において、本発明シールq₁で発生するセパレータ最大曲げ応力が20MPa、固形状シールで発生する最大曲げ応力が100MPaとなった。

【0077】図13より、各種セパレータ材の曲げ破壊応力と、本発明シールq₁で発生するセパレータの最大曲げ応力および前記固形状シールrで発生するセパレータ

の曲げ応力とを比較すると、モールドカーボンと焼成黒鉛のセパレータに対しては、曲げ破壊応力が各々60MPa、80MPaであって固形状シールで発生するセパレータの最大曲げ応力100MPaよりも小さいため、固形状シールrの適用によってモールドカーボンと焼成黒鉛のセパレータが破壊される可能性が高い。

【0078】一方、本発明シールq₁にあつては、本発明シールq₁で発生するセパレータ最大曲げ応力20MPaが、図11に示すセパレータ61、62、63のいずれの曲げ破壊応力と比べても小さいため、これら全てのセパレータに対して破壊を十分に抑えることが可能となる。このことから、本発明シールq₁は、曲げ破壊応力が、80MPa以下のセパレータに対して厚さのバラツキが最大±0.075mmである発電素子MEAを組み合わせる場合に適用して、前記スタック構造STの破壊を十分に抑えることができることが分かる。

【0079】[実施例5] つぎに、本発明シールq₁の形成に用いた本発明シール剤q₀の単位長さ(1mm)当たりの体積を0.07~7.10mm³とし、この本発明シールq₁に作用させる圧縮率を2.0~16.0%として、加熱温度90℃、加熱時間100時間の高温耐久テストを施し、測定時の温度を90℃、室温、-40℃として圧力が200kPaのHeガスを用い、図14に示すようにしてガスリークテストを行った。すなわち、図14に示すように、SUS316製の断面形状が凹型の治具SJ3に本発明シール剤q₀を塗布し、加熱温度を120℃とし、加熱時間を3時間とした熱処理によって硬化させ、治具SJ3と電解質膜Mとの間に拡散層Dを介在させ、電解質膜Mと拡散層Dと治具SJ3と本発明シールq₁とで囲繞される空間にHeガスを前記圧力に充填して、リークテストを行った。その結果を図15に示す。

【0080】図15は、横軸にシールq₁に作用させる圧縮率(%)、縦軸に本発明シール剤q₀の体積(mm³/mm)を示す。○(合格)は加熱温度90℃、加熱時間1000時間の高温耐久テスト後に、温度90℃、室温-40℃で圧力が200kPaのHeガスでリークテストを行ったときのリーク量が0cc/minだったのであり、×(不合格)は前記したようにしてリークテストを行ったときのリーク量が0.5cc/min以上であったものである。図15に示す結果より、シール剤q₀の体積が0.28mm³/mm以上で、かつ圧縮率が6%以上であれば、前記したような高温耐久テスト後にも十分な気密性が保持されて、所望とする長期耐久性が得られることが判明した。

【0081】 [実施例6]

(熱へたり促進テスト) つぎに、本発明シール剤q₀として熱硬化型のフッ素系樹脂を主成分とするものを使用し、熱硬化後の硬度(JIS K 6253 デュロメータ shore Aに基づく)が21~93°の範囲の

本発明シール q_1 を 8 種類作製し、このシールの熱へたり促進テストを行った。これらのシールの前記硬度特性を表 6 に示す。

【0082】前記熱へたり促進テストは、図 16 に示すような SUS 316 製の板から成る治具 f 上に、表 6 に示すような 8 種類の熱硬化型のフッ素系樹脂を主成分とする本発明シール剤 q_0 を、断面塗布径が $\phi 0.6 \text{ mm}$ となるように直接塗布し (S1)、この治具の外周に断面形状が $0.4 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 角のスペーサ p を配設した後、前記本発明シール剤 q_0 を塗布していない SUS 316 製の板 i を治具 f の上に載せて、板 i と、前記本発明シール剤 q_0 およびスペーサ p とを密着させてテストサンプル t_0 を作製した (S2)。続いて、テストサンプル t_0 を 150°C で 2 時間熱処理して前記本発明シール剤 q_0 を熱硬化させて本発明シール q_1 を形成し、その後、スペーサ p を取り外して本発明シール q_1 の高さの減少量が 25% になるまで圧縮するようにボルト j で締め込んでテストサンプル t_1 を作製した (S3)。そして、このテストサンプル t_1 を温度が 90°C のオーブン中に所定時間挿入して加熱を行った。つぎに、所定 * 20

圧縮永久歪 (%) とガスリーク量

No.	硬度	加熱時間						
		100hr	200hr	300hr	400hr	500hr	700hr	1000hr
(イ)	21 ~29	30 (0)	39 (0)	44 (0)	52 (0)	57 (0)	70 (0)	85 (2)
(ロ)	30 ~38	23 (0)	27 (0)	32 (0)	38 (0)	42 (0)	50 (0)	62 (0)
(ハ)	40 ~50	17 (0)	20 (0)	25 (0)	30 (0)	37 (0)	46 (0)	55 (0)
(ニ)	50 ~55	13 (0)	16 (0)	21 (0)	24 (0)	27 (0)	33 (0)	48 (0)
(ホ)	60 ~70	12 (0)	15 (0)	17 (0)	20 (0)	23 (0)	30 (0)	42 (0)
(ヘ)	70 ~76	10 (0)	12 (0)	15 (0)	17 (0)	19 (0)	24 (0)	33 (0)
(ト)	80 ~85	7 (0)	8 (0)	11 (0)	13 (0)	16 (0)	22 (0)	30 (0)
(チ)	85 ~93	5 (0)	7 (0)	10 (0)	12 (0)	13 (0)	16 (0)	20 (0)

() 内の数値はガスリーク量 (cc/min) を表す。

【0085】表 7 は、各種本発明シール剤 q_0 より作製した本発明シール q_1 を備えるテストサンプル t_1 について、加熱温度が 90°C で、加熱時間が 100 時間から 1000 時間まで加熱し、所定時間毎にテストサンプル t_1 を室温に戻して圧力 200 kPa のヘリウムガスでリークテストを行ったときの、前記圧縮永久歪 (%) とガスリーク量 (cc/min) を示すものである。

【0086】表 7 の結果より、いずれのテストサンプルにおいても加熱時間が増えるにつれて圧縮永久歪 (%) が増加しており、特に、硬度が 21~29 のシールでは加熱時間が増えるにつれ圧縮永久歪 (%) が比較的急速に増加して劣化の進展度が一段と速くなっており、加熱温度が 90°C 、加熱時間が累積 1000 時間後では圧縮永久歪が 85 (%) にも達して 2 cc/min のガスリークが発生していることが分かる。また、その他のテストサンプルではこの加熱テストの条件によるとガスリークは認められなかった。

* 時間が経過するごとに前記オーブンからテストサンプル t_1 を取り出してテストサンプル t_1 の温度を室温まで低下させてから板 i と治具 f と本発明シール q_1 とで囲繞される空間にヘリウムガスを充填し 200 kPa の圧力をかけてヘリウムガスによるリークテストを行った。また、この加熱による本発明シール q_1 の劣化状態を、元の大きさに対する収縮量の割合である圧縮永久歪 (%) の測定値から定量的に見積もった。これらの結果を表 7 に示す。

【0083】

【表 6】

各種シールの硬度

No.	硬度	No.	硬度
(イ)	21~29	(ホ)	60~70
(ロ)	30~38	(ヘ)	70~76
(ハ)	40~50	(ト)	80~85
(ニ)	50~55	(チ)	85~93

硬度測定は JIS K 6253 デュロメータ shoreA を用いて行った。

【0084】

【表 7】

【0087】[実施例 7] つぎに、表 6 に示す硬化後の硬度が異なる (イ) ~ (チ) の 8 種類の熱硬化性のフッ素系樹脂を主成分とする本発明シール剤および比較用シール剤 (本発明シール剤および比較用シール剤をまとめて便宜上、以下「シール剤 q_0 」と言う) を、図 17 に示すように SUS 316 製の板から成る治具 f に断面径が $\phi 0.6 \text{ mm}$ となるように直接塗布し (S11)、治具 f の外周に断面形状が $0.4 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 角のスペーサ p を配設した後、シール剤 q_0 を塗布せず、かつ表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしてシール等の剥離性をよくした SUS 316 製の板 i を治具 f の上に載せて、板 i と、シール剤 q_0 およびスペーサ p とを密着させてテストサンプル t_0 を作製した (S2)。続いて、テストサンプル t_0 を 150°C で 2 時間熱処理してシール剤 q_0 を熱硬化させて本発明シールおよび比較用シール (本発明シールおよび比較用シールをまとめて便宜上、以下「シール q_2 」と言う) を形成

し、その後、シール q_2 を板 i から剥離させ、スペーサ p を取り外した。

【0088】 つぎに、面圧測定用のタグタイル・センサ・フィルムを、シール q_2 の外面とテトラフルオロエチレンで表面がコーティングされた SUS 316 の板 i の表面との間に挿入し、ボルト j で締め込んで所定の圧力で圧縮した (S 13)。そして、表 6 に示す (イ) ~

(チ) の 8 種類のシール剤 q_0 から作製したシール q_2 について、面圧に対する厚さの関係を測定した。その結果を図 18 に示す。なお、この実施例においては、(イ) ~ (チ) のシール q_2 に作用する面圧によってこれらのシールの高さ H が変化する際のシール q_2 の硬度の依存性について評価した。

【0089】 図 18 より、表 6 に示す (イ) ~ (チ) のシール q_2 は、いずれも面圧が増加するにつれ、シールの厚さが減少している。また、前記硬度が高いものほど、面圧の増加に対するシール q_2 の高さ H の減少率が小さくなっていることが分かる。図 18 中、陰影で示した領域 (I) は、燃料電池の前記スタック構造に含まれる拡散層として代表的なカーボン・ペーパーやカーボン・クロス等の圧縮荷重特性を示すものであり、この領域 (I) の範囲内に測定点がある (イ)、(ロ)、

(ハ)、(ニ)、(ホ) のシール q_2 は、前記拡散層の圧縮荷重特性と比較的よく整合していることを意味する。これらの結果より、シール q_2 は前記硬度が高いほど、圧縮量に対する面圧上昇の割合が大きいのといえる。

【0090】 そして、図 18 において、領域 (I) に示すような前記拡散層として代表的なカーボン・クロスやカーボン・ペーパー等の圧縮荷重特性の範囲と、(イ) ~ (チ) のシール q_2 の圧縮荷重特性とを比較して考察すると、拡散層に作用する面圧とシール q_2 に作用する面圧の大小関係によって、つぎのような現象が生じやすくなると考えられる。

【0091】 図 19 の (A) および (B) に、各々電解質膜 M と拡散層 D とセパレータ 111、112 と本発明シール q_1 とから成るセル C_1 、 C_2 の要部の断面を模式的に示す。図 19 (A) は、図中の矢印で示すように上下のセパレータに所定の荷重を作用させたときに、本発明シール q_1 に作用する面圧 α が拡散層 D に作用する面圧 β よりも大きい場合を示し、図 19 (B) は、図中の矢印で示すように上下のセパレータに所定の荷重を作用させたときに、本発明シール q_1 に作用する面圧 α が拡散層 D に作用する面圧 β と同等か、それ以下の場合を示したものである。

【0092】 図 19 (A) に示すように、本発明シール q_1 に作用する面圧 α が拡散層 D に作用する面圧 β よりも大きい場合には、セパレータ 111、112 と本発明シール q_1 とが接触している面積が比較的狭い部分で面圧 α が支配的に作用するため、この接触部分の単位面積当たりの圧力が比較的大きなものとなってセパレータ 1

11、112 の端部が持ち上げられ、中心部が相対的に内方に湾曲した形状に反りやすい。このようにセパレータ 111、112 の反りが発生すると、前記スタック構造に含まれる発電素子 MEA の厚さのバラツキを起因とするセパレータの破損が発生しやすくなる。したがって、この場合にはセパレータ 111、112 の破損が生じる危険性は高い。

【0093】 一方、図 19 (B) に示すように、本発明シール q_1 の面圧 α が拡散層 D の面圧 β と同等か、またはそれ以下である場合には、セパレータ 111、112 と拡散層 D とが接触している面積が比較的広い部分で面圧 β が支配的に作用するため、この接触部分の単位面積当たりの圧力は比較的小さなものとなってセパレータ 111、112 の反りは極めて発生し難くなる。したがって、この場合にはセパレータ 111、112 の破損が生じる危険性は極めて低い。

【0094】 すなわち、本発明シール q_1 の面圧 α は拡散層 D の面圧 β と同等か、またはそれ以下であることが望ましい。したがって、燃料電池のスタック構造に含まれるシールの熱へたり性を抑え、かつそのスタック構造に含まれるセパレータの反りを防いでセパレータの破損の危険性を回避するために、前記本発明シール q_1 の硬度は JIS K 6253 で規定されているデュロメータ硬さ試験 shore A に基づいて、 30° 以上 70° 以下の範囲であることが好ましい。

【0095】

【発明の効果】 以上説明した通り、本発明は以下のような優れた効果を有する。

(1) 請求項 1 に係る発明によれば、燃料電池を構成するセパレータと発電素子とを積層する際の面圧をほぼ均一にすることが可能であり、高いシール性の確保と均一な寸法のシールを形成することができる。そのため、このようにして構成された固体高分子型燃料電池用熱硬化型液状シール剤は、高温・高湿・強酸の過酷な条件下でも耐久性の高いシールを形成することが可能となる。

【0096】 (2) 請求項 2 および請求項 3 に係る発明によれば、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜を劣化させるような熱雰囲気下で熱硬化させることなしに、熱へたり性の少ない非常に耐久性の高いシールを形成することが可能となる。

【0097】 (3) 請求項 4 に係る発明によれば、セパレータと発電素子とセパレータ同士が接触した状態で、シール剤を熱硬化させるのでこれらを締結した場合にシールの初期高さが各発電素子の厚さに追従するため、発電素子の厚さバラツキによるシール応力差が極めて低く抑えられる。したがって、多種類のセパレータに対して適用することが可能となる。

【0098】 (4) 請求項 5 に係る発明によれば、前記熱硬化型液状シール剤が、シリコン系エラストマー、フッ素系エラストマーまたはイソブチレン系エラストマ

一を基材とすると、安価にかつ容易に提供することが可能となる。

【0099】(5) 請求項6に係る発明によれば、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜の劣化がなく非常に耐久性の高いシールが形成された固体高分子型燃料電池用の単セルが提供される。また、シール間隙のバラツキに対してシール応力差が少ない単セルを提供することが可能である。また、本発明に係る単セルを積層する際に、セパレータが破壊される可能性が少ない。さらに、熱へたり性と曲げ応力による破損に対する耐性のバランスがとれたシールを有しているので、耐久性が格段に増加する。

【0100】(6) 請求項7に係る発明によれば、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜を劣化させるような熱雰囲気下で硬化させることなしに、単セルに非常に耐久性の高いシールを生産性高く形成することが可能となる。また、このようにして製造された単セルを積層して燃料電池を構成する際に、単セルのセパレータが破壊される可能性が小さくなる。

【0101】(7) 請求項8に係る発明によれば、このような単セルを積層した燃料電池は、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜の劣化がなくかつ非常に耐久性の高いシールが形成されているので、長期間安定して使用することが可能である。

【0102】(8) 請求項9に係る発明によれば、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜を劣化させるような熱雰囲気下で硬化させることなしに、単セルに非常に耐久性の高いシールを容易に形成することが可能となるので、異常の発生したシールを耐久性の高いシールに交換し、耐久性の高い燃料電池として再生することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る本発明シール q_1 を備えるスタック構造の主要部を示す図面である

【図2】本発明に係る本発明シール q_1 を備える燃料電池を模式的に示す図面である。

【図3】本発明に係る本発明シール q_1 を基板上に塗布したときの断面を模式的に示す図面である。

【図4】異なる硬化温度で作製した本発明シール q_1 の熱へたり促進テストの結果の一例を示すグラフである。

【図5】異なる硬化温度で作製した本発明シール q_1 の熱へたり促進テストの結果の他の例を示すグラフである。

【図6】図1、図2に示すスタック構造の主要部の一例を示す図面である。

【図7】図1、図2に示すスタック構造の主要部の多の例を示す図面である。

【図8】セパレータの曲げ破壊を生じさせるメカニズムを模式的に示す図面である。

【図9】本発明シール q_1 と固形シール r の各々に作用

させた面圧と、種々の面圧 F が前記各シールに作用したときのシールの全高さ H との関係を示すグラフである。

【図10】セパレータ最大曲げ応力測定装置の構成を模式的に示す図面である。

【図11】一例の燃料電池のスタック構造にセパレータ最大曲げ応力測定装置を組み込んで成る構成を示す図面である。

【図12】セパレータ曲げ破壊応力測定装置の構成を示す図面である。

【図13】本発明シール q_1 および固形シール r を適用した各種の曲げ破壊応力を有するセパレータに対する曲げ破壊テストの結果を示すグラフである。

【図14】本発明シール q_1 のリークテストに用いた装置の構成を模式的に示す図面である。

【図15】本発明シール q_1 のリークテストの結果を示すグラフである。

【図16】熱へたり促進テストに用いた装置の構成とその方法とを模式的に示す図面である。

【図17】本発明シール q_1 について、面圧に対する厚さの関係を測定した装置の構成とその方法とを模式的に示す図面である。

【図18】本発明シール q_1 について、面圧に対する厚さの関係を測定した結果を示すグラフである。

【図19】本発明シール q_1 の面圧 α と拡散層の面圧 β との大小関係によってセパレータが変形する状態を模式的に示す図面である。

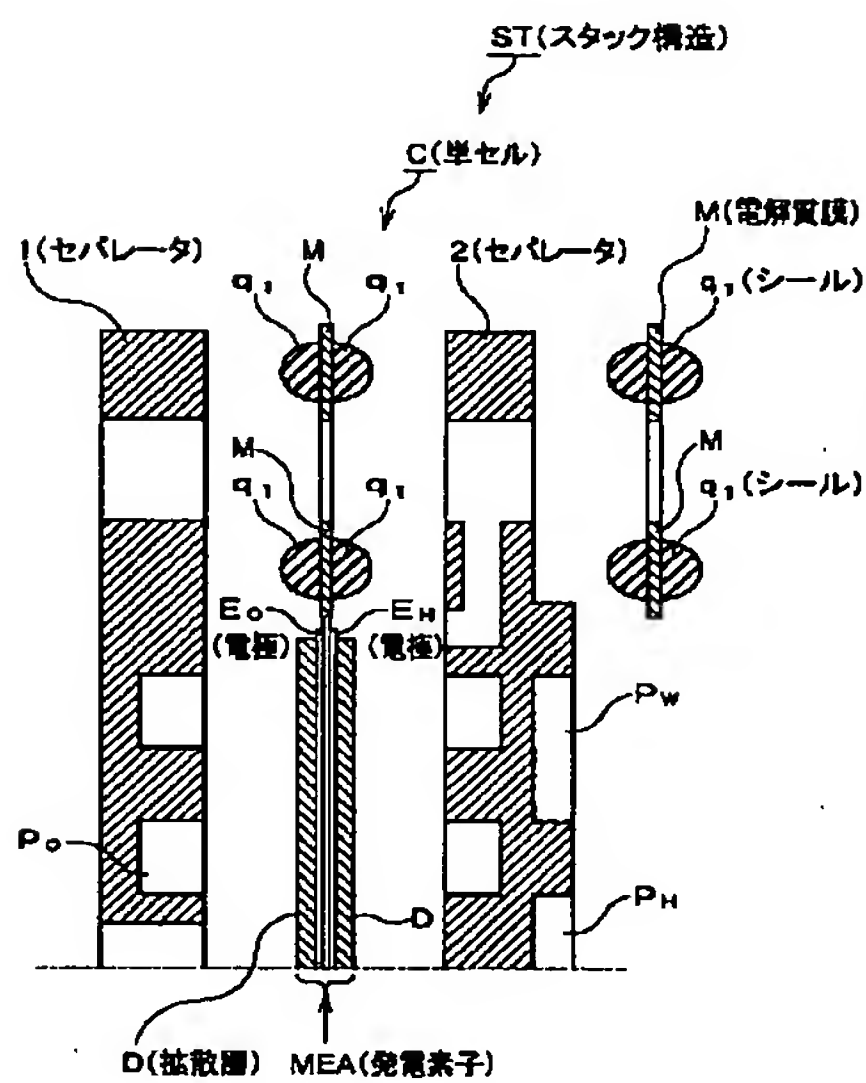
【図20】本発明シール剤 q_0 の塗布速度と形成された寸法との関係を模式的に示すグラフである。

【符号の説明】

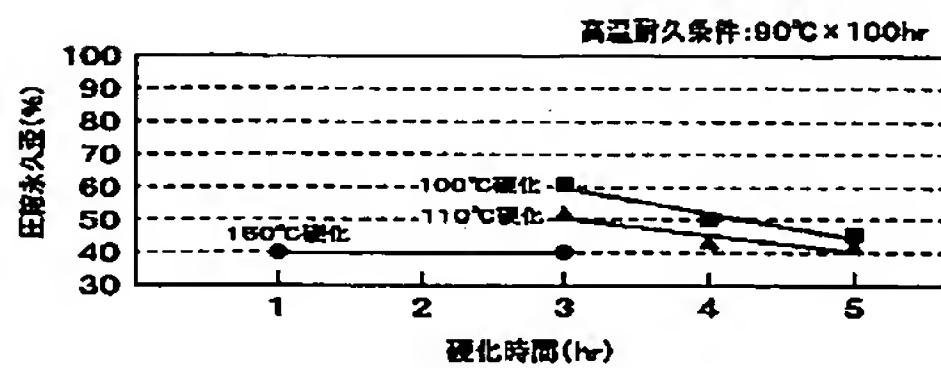
- 1、2、3、4、10、20、60、61、62、63、111、112、セパレータ
110、120、130、140 比較的高い曲げ破壊応力を備える金属セパレータ
21、210 シール
C 単セル
D、D1、D2、D3 拡散層
E₀ 酸素極
E_{II} 水素極
ED1 セパレータ60の一方の端部
ED2 セパレータ60の他方の端部
F₁、F₁₀ 比較的高い圧縮応力
F₃、F₃₀ 比較的低い圧縮応力
F₂ 圧縮応力F₁と圧縮応力F₃との応力差
F₂₀ 圧縮応力F₁₀と圧縮応力F₃₀との応力差
FC 燃料電池
f 冶具
M 電解質膜
MEA 発電素子
OP 面圧測定装置
P_H 水素ガスの流路

P_0 空気の流路
 P_r 冷却水の流路
 p スペーサ
 PT 治具に設けられたシール溝
 q_0 本発明シール剤
 q_1 本発明シール
 q_1' 比較シール
 r 寸法が一定の固形シール
 SE ひずみセンサ

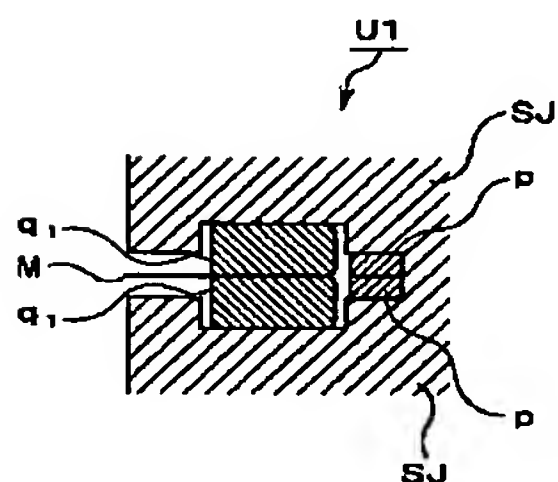
【図1】



【図4】



【図10】



* SJ SUS製の治具

SJ1 固定用治具

SJ3 SUS316製の断面形状が凹型の治具

ST、ST1、ST2 スタック構造

T1、T2、T3 各々拡散層D1、D2、D3の厚さ

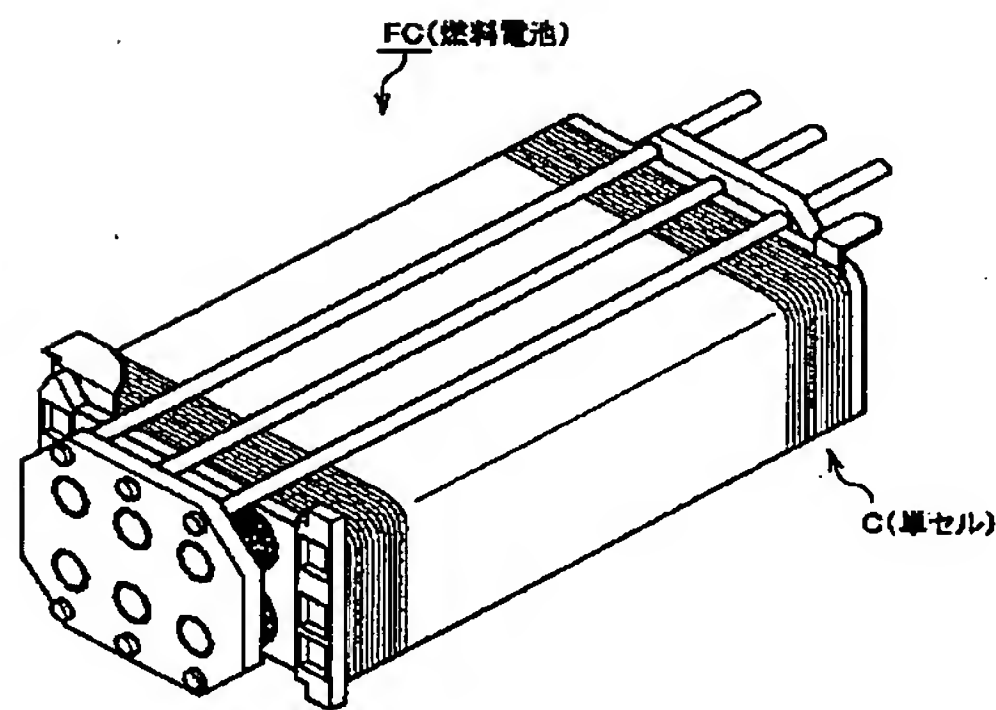
U1 セパレータ最大曲げ応力測定装置

U2 セパレータ曲げ破壊応力測定装置

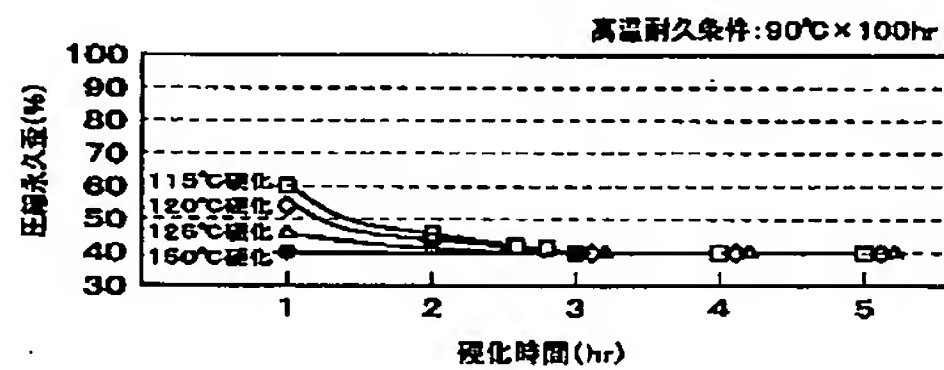
W 本発明シール q_1 の幅

* H 本発明シール q_1 の高さ

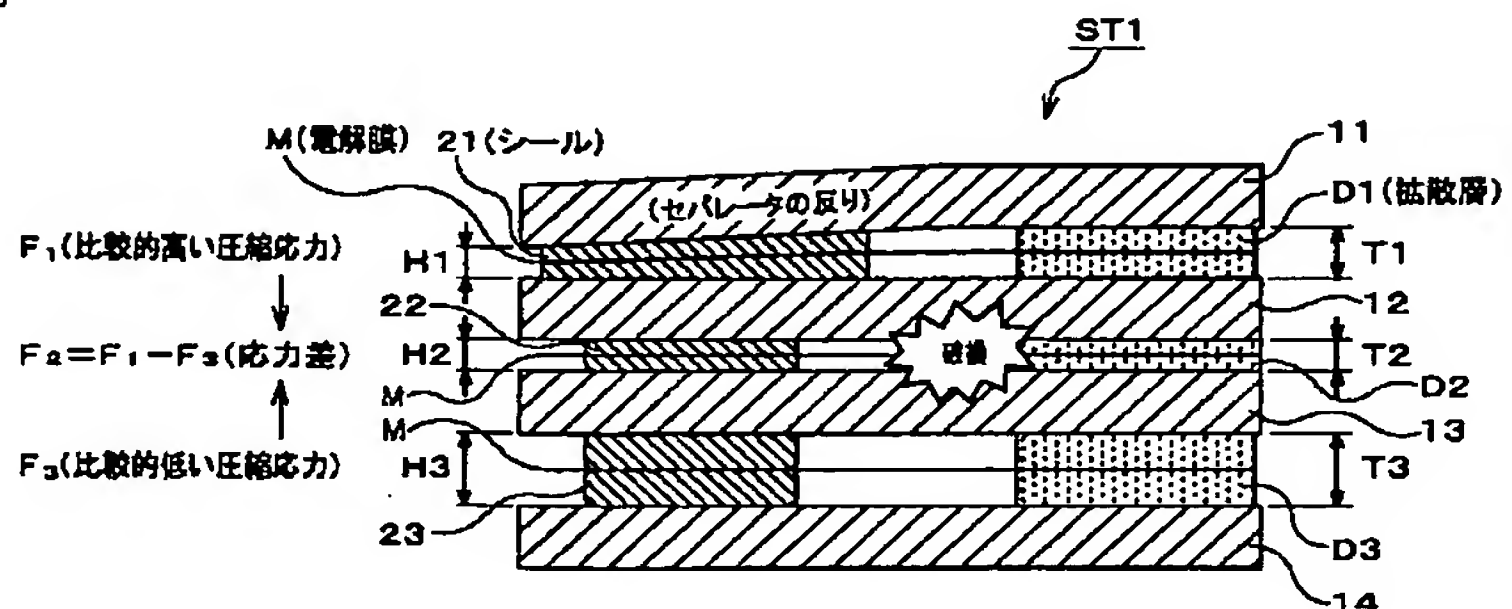
【図2】



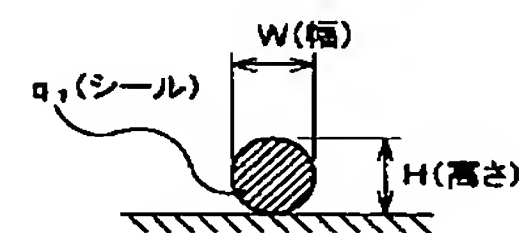
【図5】



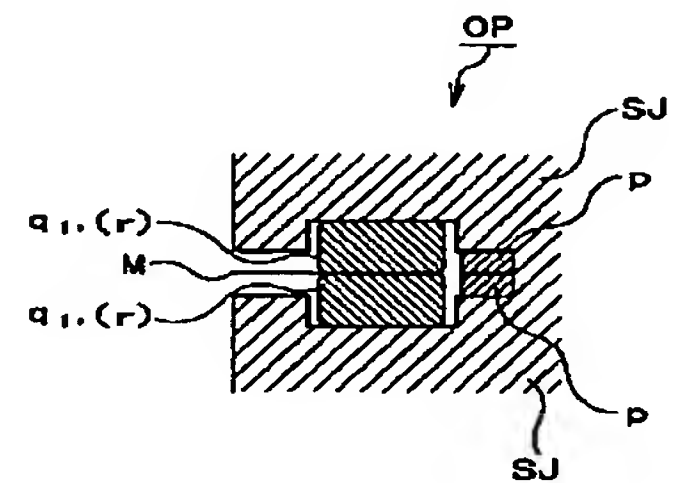
【図6】



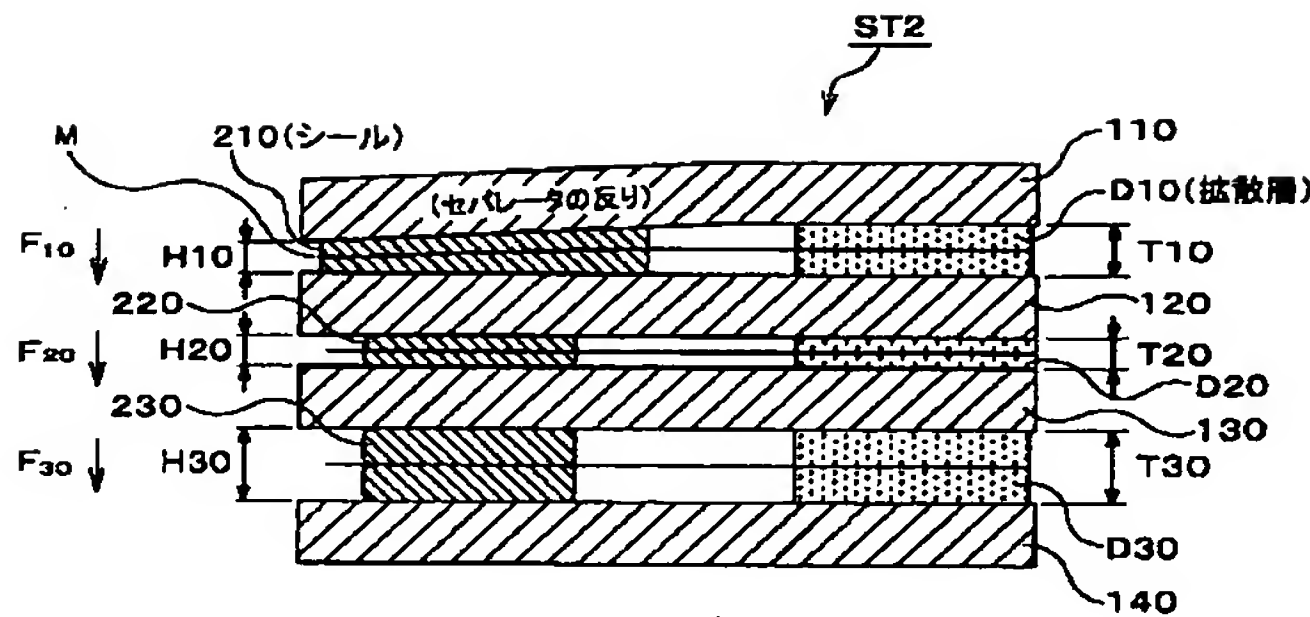
【図3】



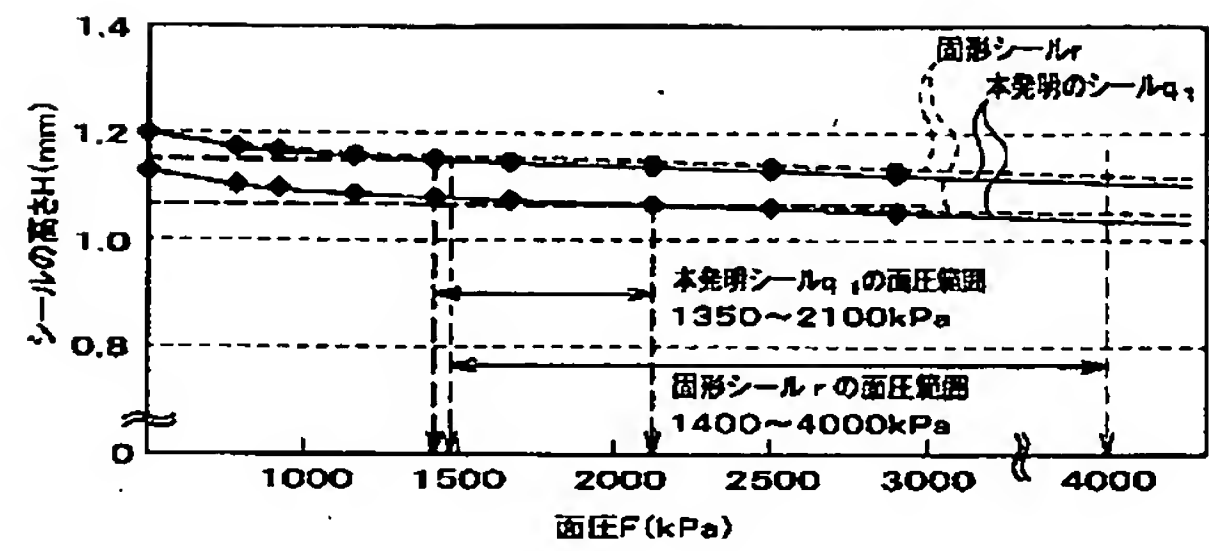
【図8】



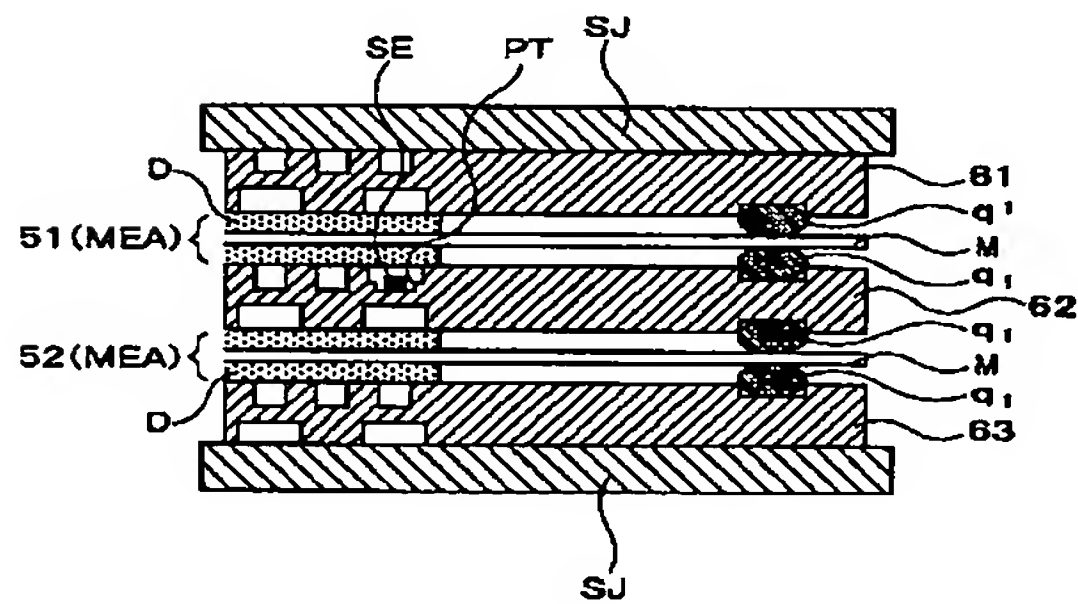
【図7】



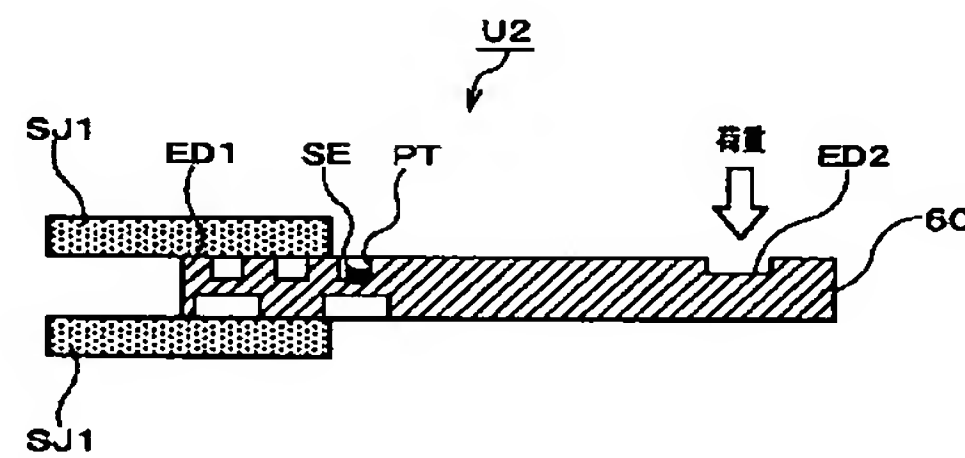
【図9】



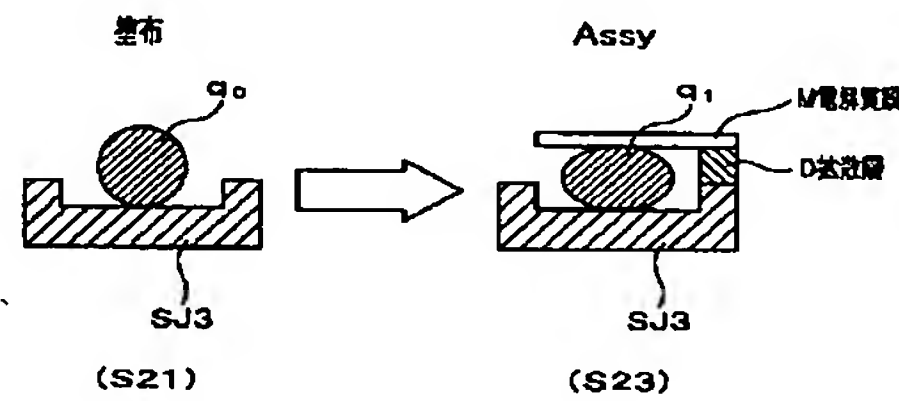
【図11】



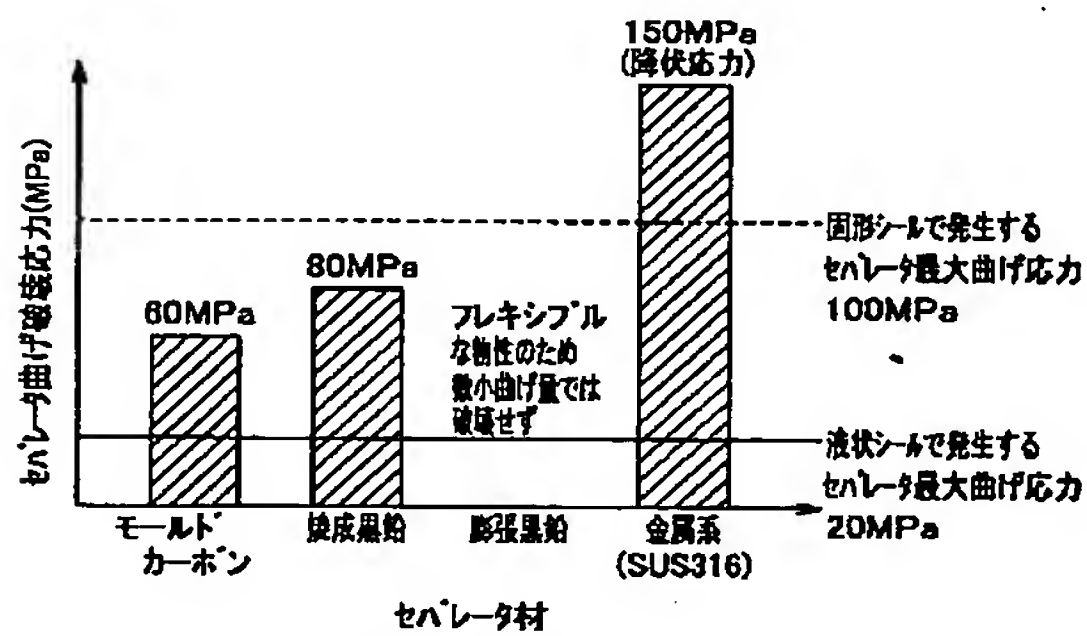
【図12】



【図14】



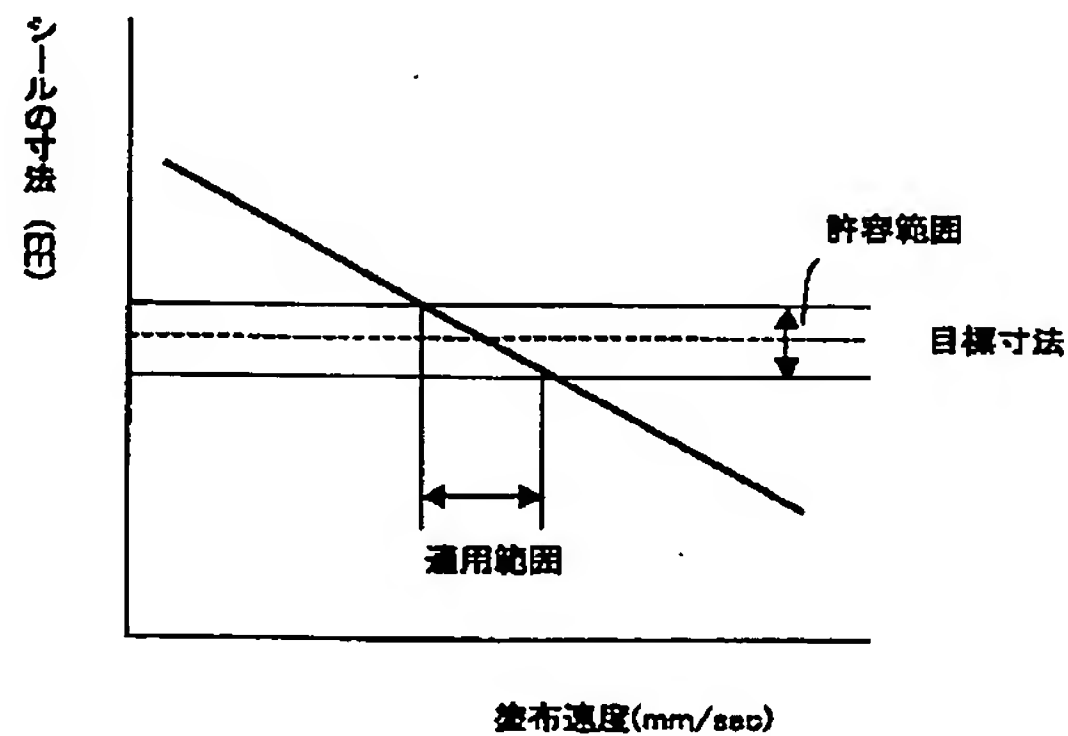
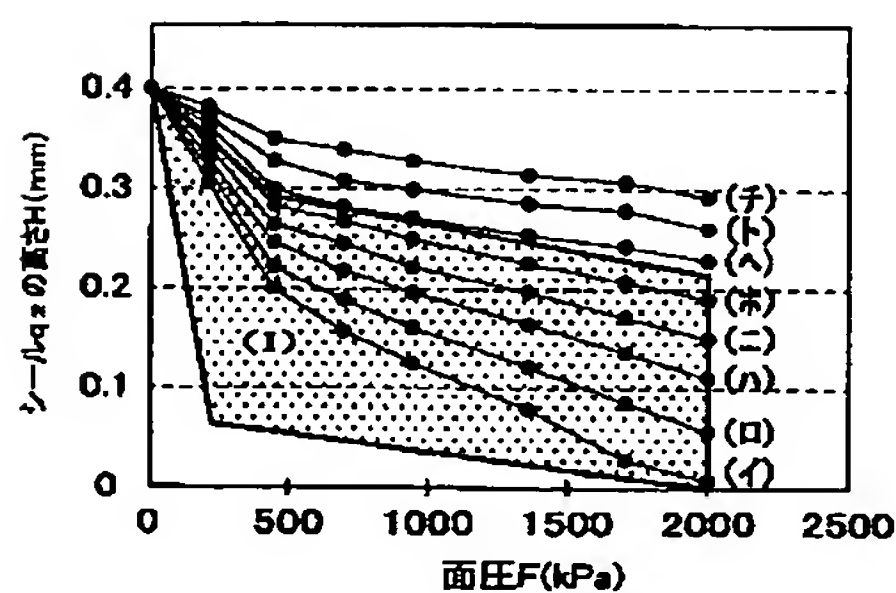
【図13】



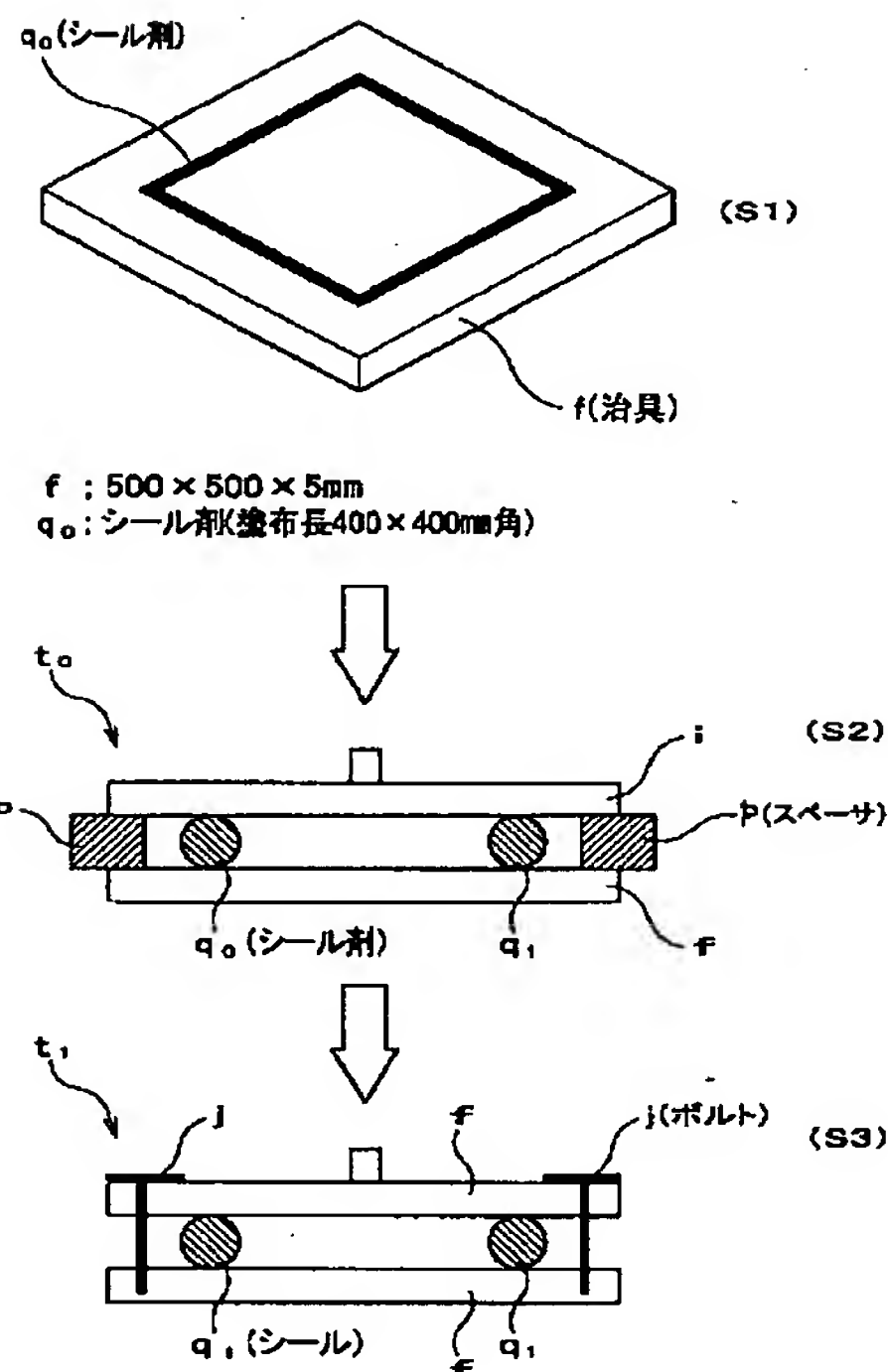
【図20】

本発明に係るシール剤の塗布速度と硬化後のシール寸法（高さまたは厚み）との関係

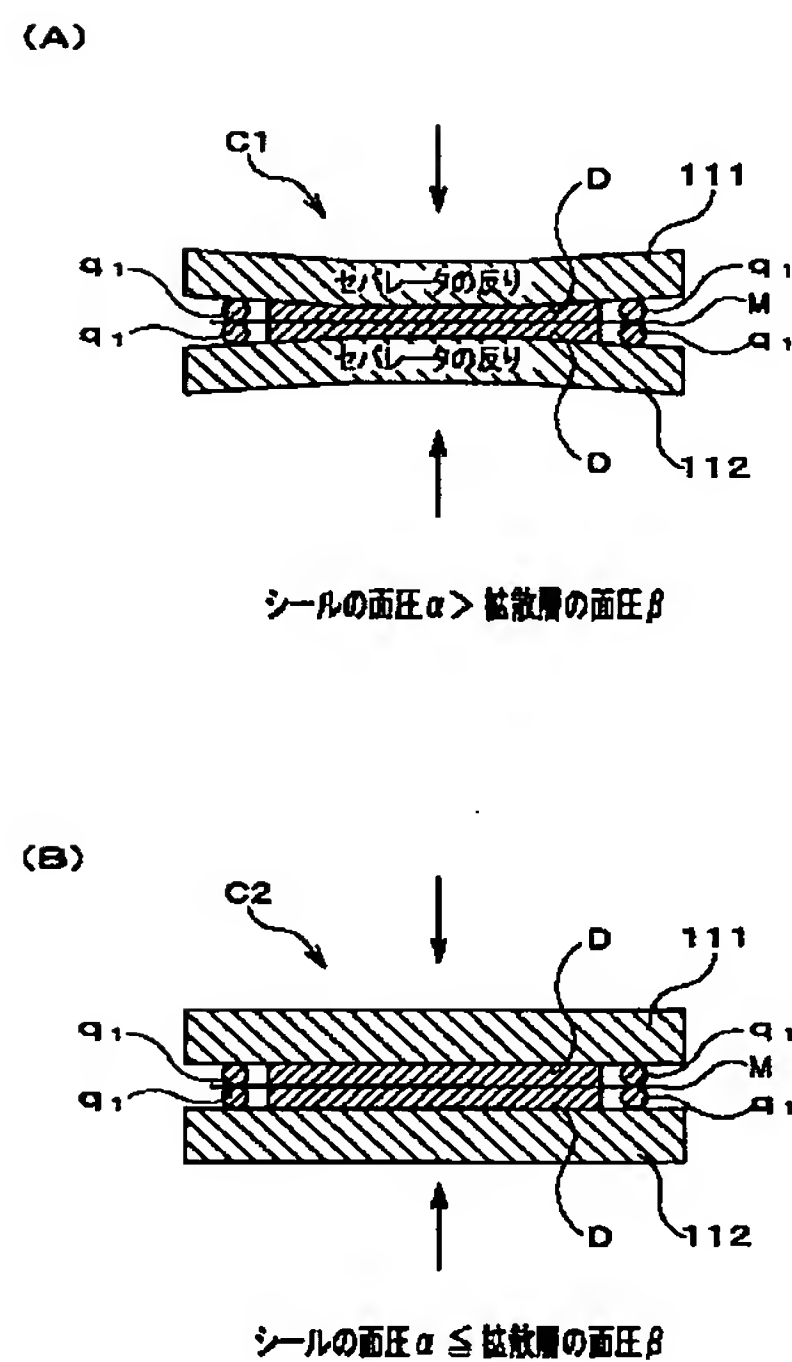
【図18】



【图 16】



【图 19】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 晋朗
埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会
社本田技術研究所内

(72)発明者 田中 広行
埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会
社本田技術研究所内
F ターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB04
CC08 CX07 CX08 EE18 HH00
HH08